THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André HERDENBERGER

Sujet.– CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PRODUITS DE TRANSFORMATION DES ACIDES AMINO NAPHTALENE MONOSULFONIQUES ET DISULFONIQUES

présentée et soutenue le ***Avril 1971.***

MM. P. DUHAMEL. Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN — Président

C. CAULLET. Professeur

E. MARECHAL. Maître de Conférences

P. PETITCOLAS. Membre Invité

} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0003

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André HERDENBERGER

Sujet.- CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PRODUITS DE TRANSFORMATION DES ACIDES AMINO NAPHTALENE MONOSULFONIQUES ET DISULFONIQUES

présentée et soutenue le ***Avril 1971.***

MM. P. DUHAMEL.	Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN	Président
C. CAULLET.	Professeur	Examinateurs
E. MARECHAL.	Maître de Conférences	
P. PETITCOLAS.	Membre Invité	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents.

Je remercie Monsieur le Professeur PASTOUR, Recteur de l'Académie de Nancy, ancien Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, de m'avoir permis de réaliser cette étude.

J'exprime à Monsieur PETITCOLAS, Docteur ès Sciences, ancien Directeur de Recherches à la F.M.C. S.A., ma vive reconnaissance pour avoir accepté de me guider dans l'élaboration de ce travail et pour m'avoir constamment fait profiter de sa grande expérience.

Je prie Monsieur le Professeur DUHAMEL qui a accepté de présider mon jury, ainsi que Messieurs CAULLET et MARECHAL qui ont bien voulu juger cette thèse, de croire à ma respectueuse gratitude.

Je remercie enfin tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

S O M M A I R E

GENERALITES 1

CHAPITRE I — Préparation des acides amino naphtalène disulfoniques 40

CHAPITRE II — Préparation des acides halogéno naphtalène disulfoniques et de leurs dérivés. 47

A - Acides halogéno naphtalène disulfoniques 48

1) Acides chloro naphtalène disulfoniques 48
2) Acides bromo naphtalène disulfoniques 53
3) Acides iodo naphtalène disulfoniques 56

B - Dichlorures des acides halogéno naphtalène disulfoniques 59

1) Dichlorures de chloro naphtalène disulfonyle 59
2) Dichlorures de bromo naphtalène disulfonyle 61
3) Dichlorures d'iodo naphtalène disulfonyle 63

C - Condensation des dichlorures avec des amines 65

1) Condensations normales 65
2) Cas particulier des dichlorures d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-2,4 74

CHAPITRE III — Préparation des acides cyano naphtalène disulfoniques et de leurs dérivés 76

A - Acides cyano naphtalène disulfoniques 77

B - Action du pentachlorure de phosphore 82

C - Condensation des chlorures d'acide avec des amines 86

1) Cas des dérivés des chlorures de cyano-1 naphtalène sulfonyle-8 87
2) Cas des dérivés des chlorures de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 95
3) Cas des dérivés des chlorures de cyano-2 naphtalène sulfonyle-3 104

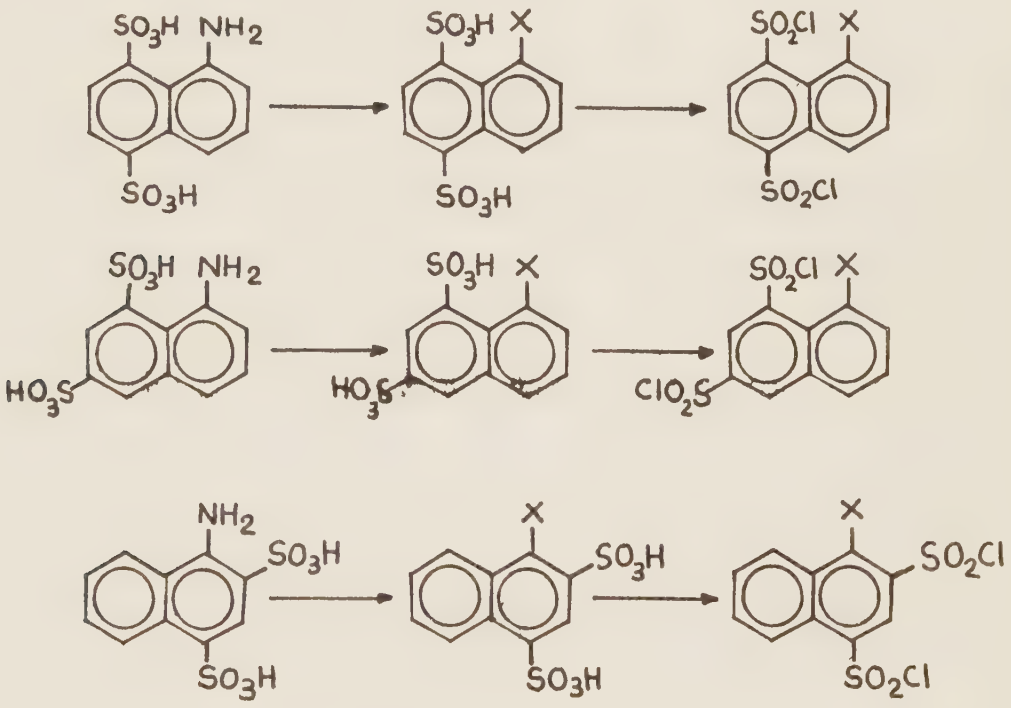
D - Action du mélange Diméthylformamide/chlorure de thionyle 106

ANNEXE — Spectres infra-rouges

Bibliographie

GENERALITES

L'objet du présent mémoire consiste en l'étude des dérivés de transformation des acides amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 , amino-1 naphtalène disulfonique-6,8 et amino-1 naphtalène disulfonique-2,4 obtenus à partir de ces acides par remplacement du groupe amino par un atome d'halogène ou un groupe cyano.



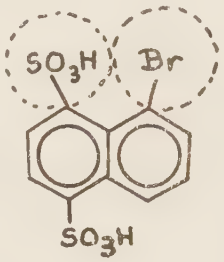
X : Cl , Br , I , CN

A partir des acides halogéno naphtalène disulfoniques et cyano naphtalène disulfoniques étudiés, on obtient les chlorures d'acide par action du pentachlorure de phosphore ou du mélange chlorure de thionyle/diméthylformamide. Ces chlorures sont ensuite condensés sur des amines, permettant ainsi d'obtenir des dérivés cristallisés à points de fusions bien déterminés, permettant la caractérisation.

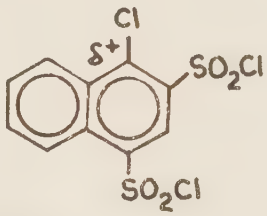
Deux remarques s'imposent :

- Les produits étudiés étant des dérivés trisubstitués du naphtalène, le comportement d'un des substituants pourra dans certains cas être modifié par les influences qu'exercent sur lui les autres substituants. Ces influences peuvent être :

  . <u>D'ordre stérique</u> : Si l'on considère par exemple l'acide bromo-1 naphtalène disulfonique-5,8 , la présence sur les sommets 1 et 8 du noyau naphtalénique de substituants volumineux introduit des tensions non négligeables.

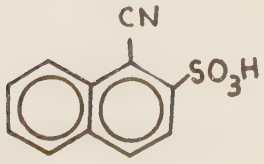


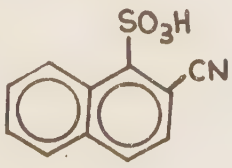
  . <u>D'ordre électronique</u> : Dans la molécule de dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-2,4 , les effets attracteurs des groupements-SO_2Cl en 2 et 4 s'ajoutent pour douer l'atome de chlore placé en 1 de propriétés chimiques particulières.

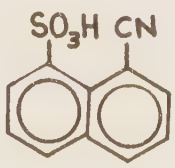


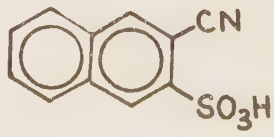
- Les acides cyano naphtalène disulfoniques étudiés, ainsi que leurs dérivés possèdent un groupe cyano voisin, sur le cycle naphtalénique, d'un groupe acide sulfonique (ou chlorosulfonyle). La proximité de ces deux groupes confère à l'ensemble des propriétés chimiques originales. Il nous a semblé utile de placer ces réactions particulières à l'intérieur d'un contexte plus général.

Nous avons ainsi été amené à étudier le comportement chimique des quatre acides amino naphtalène monosulfoniques,dont les groupes cyano et sulfoniques sont voisins sur le cycle naphtalénique :







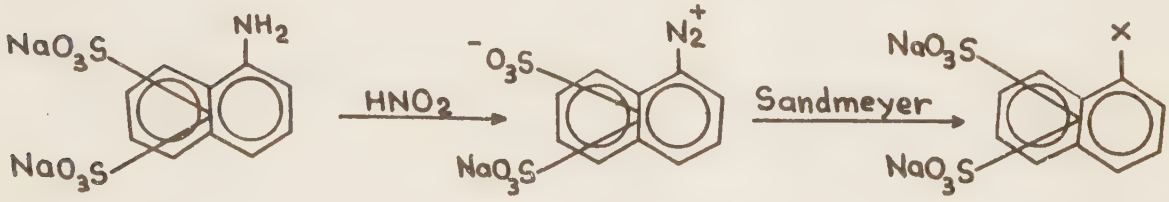


vis-à-vis de certains réactifs.

L'action des amines primaires sur les chlorures de cyano naphtalène monosulfonyle correspondants, donne lieu également à la formation de produits originaux qui ont été préparés.

I - PREPARATION DES ACIDES AMINO NAPHTALENE DISULFONIQUES

Ce sont les produits de départ de toute l'étude. Les acides halogéno et cyano naphtalène disulfoniques s'obtiennent en effet à partir des acides amino naphtalène disulfoniques correspondants, par diazotation et réaction de Sandmeyer:



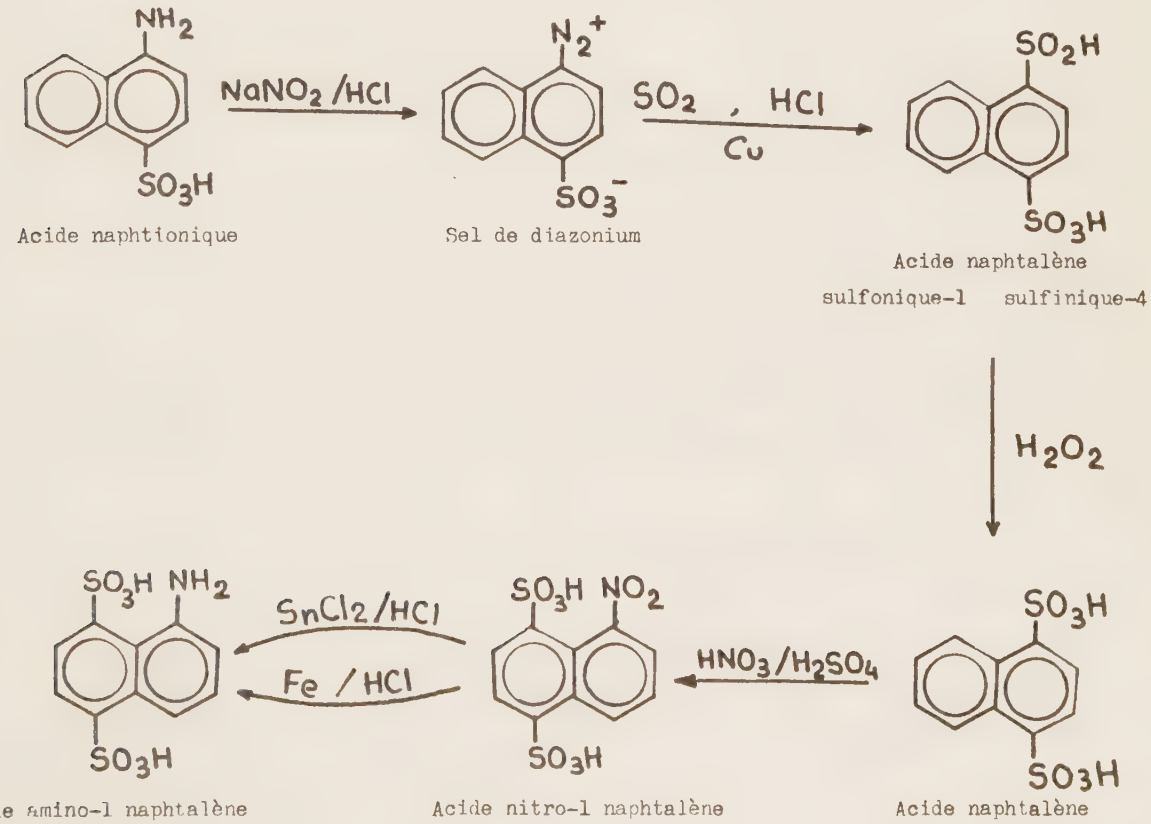
X : Cl , Br , I , CN

Il a donc été nécessaire de préparer les acides amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 et amino-1 naphtalène disulfonique-2,4 , que nous ne possèdions pas en quantité suffisante au laboratoire.

a) Acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8

La préparation de cet acide est connue depuis longtemps.

Partant de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-4 (acide naphtionique) que l'on diazote, on obtient l'acide naphtalène sulfonique-1 sulfinique-4 par action du dioxyde de soufre sur le sel de diazonium en milieu aqueux, acide, et en présence de cuivre en poudre. L'acide naphtalène disulfonique-1,4 est réalisé par oxydation du groupement acide sulfinique au moyen d'eau oxygénée. Il ne reste plus ensuite qu'à nitrer l'acide naphtalène disulfonique-1,4 et à réduire le groupe nitro :



Acide naphtionique

Sel de diazonium

Acide naphtalène sulfonique-1 sulfinique-4

Acide naphtalène disulfonique-1,4

Acide nitro-1 naphtalène disulfonique-5,8

Acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 (Bibl. 1)

Deux méthodes ont été utilisées pour la réduction de l'acide nitro-1 naphtalène disulfonique-5,8 :

- réduction par le fer, en solution aqueuse légèrement acide (méthode de Béchamp)
- réduction du groupe nitro par le chlorure stanneux en milieu acide.

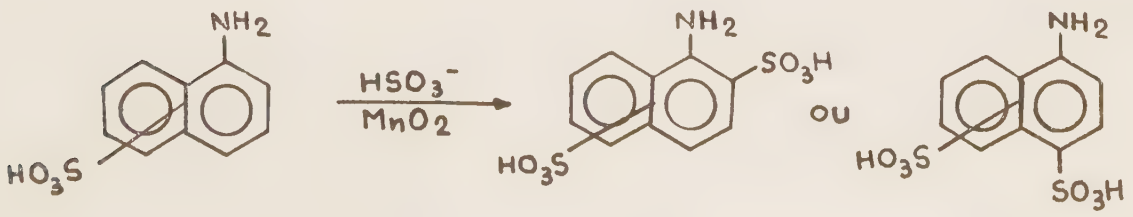
La deuxième méthode conduit à un rendement légèrement supérieur en produit final brut, mais nous avons constaté que plusieurs recristallisations de l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 ainsi obtenu, étaient nécessaires pour le débarrasser des impuretés qui, autrement, gêneraient sa diazotation.

b) Acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4

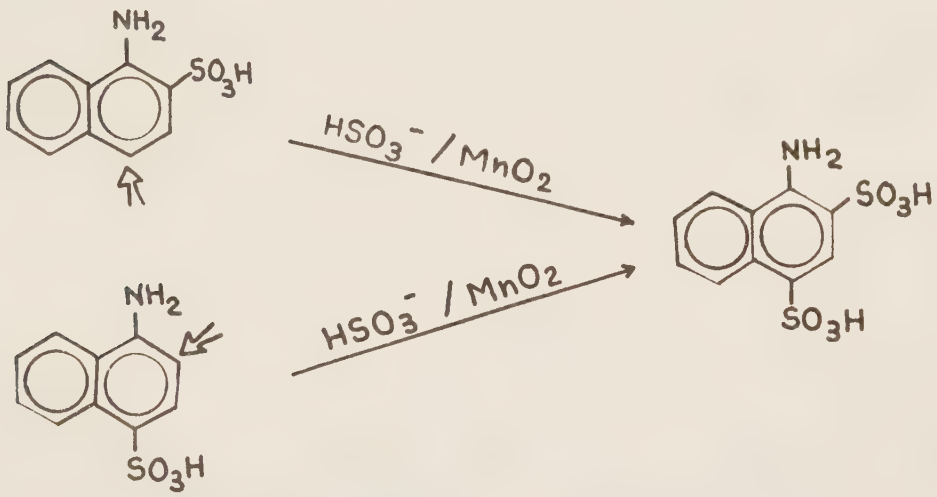
Pour préparer cet acide, nous avons utilisé une nouvelle méthode de sulfonation mise au point à la F.M.C. (bibl. 2).

Il s'agit d'une sulfonation en milieu aqueux, par le mélange hydrogéno sulfite de sodium / bioxyde de manganèse. Cette réaction se produit dans une zone de pH bien déterminée (généralement pH 6,5 à 7,5) et pour une température bien définie.

Le bioxyde de manganèse oxyde les ions HSO_3^- en ions HSO_3^+ . Il y a alors substitution électrophile d'un H^+ par un HSO_3^+ . Ceci explique que lors de la sulfonation d'un acide amino-1 naphtalène monosulfonique par cette méthode, on ait toujours constaté la fixation du deuxième groupe acide sulfonique en ortho ou en para du groupe amino donneur :



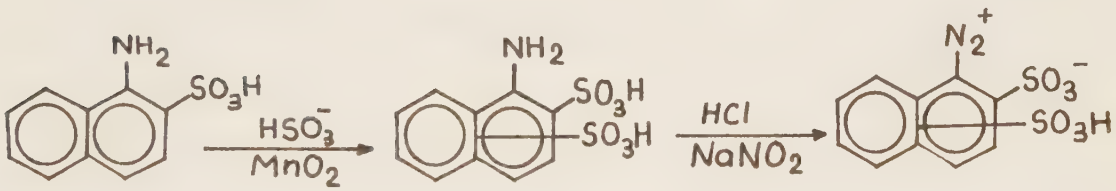
Pour préparer l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4 par cette méthode, nous pouvions donc partir des acides amino-1 naphtalène sulfonique-2 ou amino-1 naphtalène sulfonique-4 :

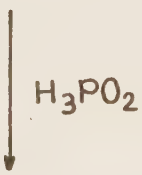


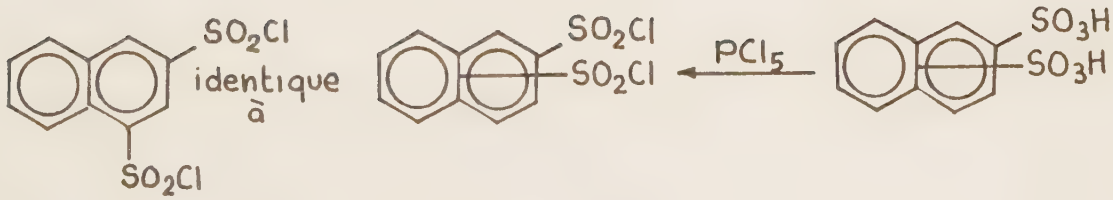
Il semblerait plus intéressant de partir de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-4 (acide naphtionique), produit industriel bon marché, plutôt que de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-2 très coûteux. Malheureusement, la sulfonation de l'acide naphtionique par la méthode à l'hydrogéno sulfite -bien que réalisable - est très lente. Elle ne nous a conduit qu'à des rendements médiocres.

Pour préparer une quantité appréciable d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4 , nous avons donc été obligé de partir de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-2. La sulfonation de cet acide par le mélange hydrogéno sulfite de sodium / bioxyde de manganèse conduit rapidement et avec un rendement assez bon, à l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4.

Pour s'assurer que la sulfonation se fait bien sur le sommet 4, il était nécessaire de vérifier la structure de l'acide amino naphtalène disulfonique obtenu. Il suffit de le diazoter et de substituer au groupement diazonium, un atome d'hydrogène par action de l'acide hypophosphoreux. L'acide disulfonique produit est caractérisé par son dichlorure. Tous les chlorures de naphtalène disulfonyle sont connus et possèdent des points de fusion suffisamment distincts pour être caractérisés:





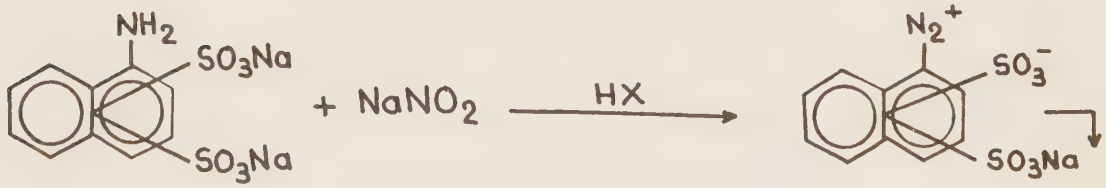


F = 138° C
(Bibl. 3)

F = 138° C

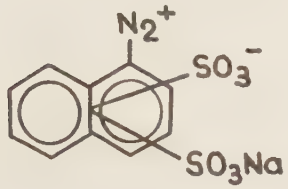
2 - PREPARATION DES ACIDES HALOGENO NAPHTALENE DISULFONIQUES

Dans une première phase, les acides amino naphtalène disulfoniques sont diazotés. Nous nous sommes toujours servi d'une méthode de diazotation indirecte : une solution aqueuse légèrement alcaline de sel disodique d'acide amino naphtalène disulfonique (très soluble dans ces conditions) et de nitrite de sodium est versée lentement dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, suivant qu'on désire remplacer ultérieurement le groupe amino par un atome de chlore, de brome ou d'iode ; le sel de diazonium précipite :

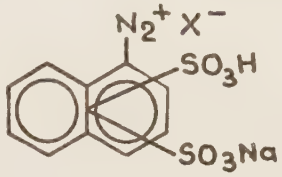


- Les méthodes de diazotation directe, consistant à verser une solution de nitrite de sodium dans une suspension aqueuse d'acide amino naphtalène disulfonique en milieu acide fort sont peu recommandables ici : les acides amino naphtalène disulfoniques considérés sont tous très peu solubles en milieu acide. Une telle réaction serait donc lente et souvent incomplète. Le sel de diazonium formé risque en effet de recouvrir les grains d'amine d'une couche protectrice, empêchant ainsi la réaction de se poursuivre.

Il serait théoriquement possible d'utiliser systématiquement l'acide chlorhydrique pour toutes ces diazotations : le sel qui précipite est en effet un sel interne:



et non



Sulfonate de diazonium et non halogénure de diazonium

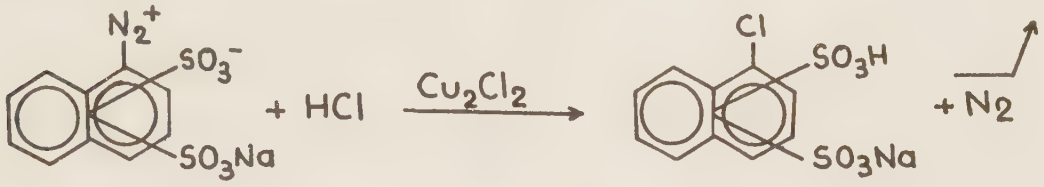
Les ions chlorures qui risquent de perturber la préparation des acides bromo et iodo naphtalène disulfoniques pourraient alors être éliminés par rinçage et essorage.

Nous nous sommes cependant toujours servi pour la diazotation du même acide que celui utilisé ultérieurement pour réaliser la réaction de Sandmeyer correspondante : les sels de diazonium considérés étant un peu solubles dans l'eau, les rinçages risquent de diminuer le rendement en produit final.

D'autre part, les essorages trop poussés doivent être évités : les sels de diazonium obtenus, bien qu'assez stables dans l'ensemble, doivent être cependant manipulés avec précaution.

a) Acides chloro naphtalène disulfoniques :

Ils sont obtenus par réaction de Sandmeyer, en versant précautionneusement les sulfonates de diazonium dans une solution d'acide chlorhydrique, contenant en suspension du chlorure cuivreux, à température ordinaire. On peut parfaire la réaction en portant ensuite l'ensemble à 60 - 70° C jusqu'à élimination complète du sel de diazonium :

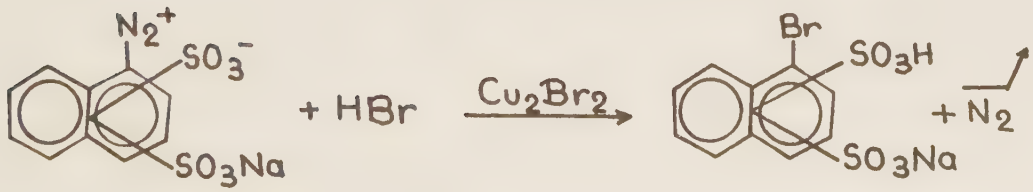


Le chlorure cuivreux et les traces de sels de cuivre sont éliminés par passage en milieu basique et filtration.

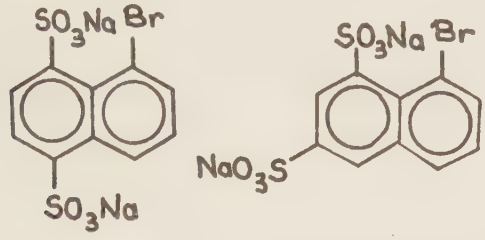
Les chloro naphtalène disulfonates de sodium sont extraits par concentration et cristallisation ou par passage à leurs sels de benzidine insolubles.

b) Acides bromo naphtalène disulfoniques :

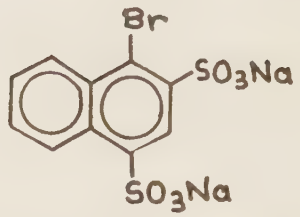
On les obtient également par réaction de Sandmeyer :



Nous avons constaté que pour les trois acides bromo naphtalène disulfoniques préparés :



Bromo-1 naphtalène disulfonates de sodium -5,8 et -6,8

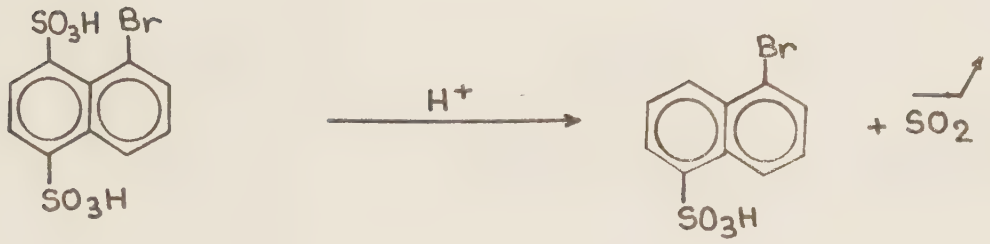


Bromo-1 naphtalène disulfonate de sodium-2,4

les rendements trouvés étaient dans l'ensemble inférieurs à ceux obtenus lors de la préparation d'acides bromo naphtalène disulfoniques dont aucun groupe sulfonique n'est voisin sur le cycle naphtalènique de l'atome de brome. Nous attribuons à ce phénomène des causes stériques : la substitution du groupe diazonium par un atome de brome est en effet gênée par le groupe acide sulfonique voisin. Corrélativement, la diminution de rendement peu notable pour l'acide bromo-1 naphtalène disulfonique-2,4 (positions 1 et 2, encombrement stérique moins important) est nettement visible pour les acides bromo-1 naphtalène disulfoniques-5,8 et -6,8 (aux positions 1 et 8 correspond un encombrement stérique très important).

Lors de la préparation de l'acide bromo-1 naphtalène disulfonique-5,8 , il faut éviter de chauffer la solution à 60° C pour rendre totale la réaction de Sandmeyer : l'encombrement stérique dû à l'atome de brome placé en 1 s'ajoute à l'effet attracteur du groupement acide sulfonique en 5, pour labiliser le groupe sulfonique en 8.

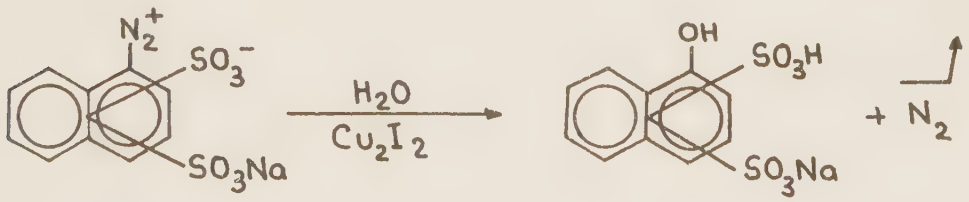
En milieu acide, se produit une désulfonation :



Le dégagement de dioxyde de soufre commence dès 40° C. La réaction est totale en une demi-heure à 70° C. L'acide bromo-1 naphtalène sulfonique-5 produit est caractérisé par son chlorure (F. 190° C).

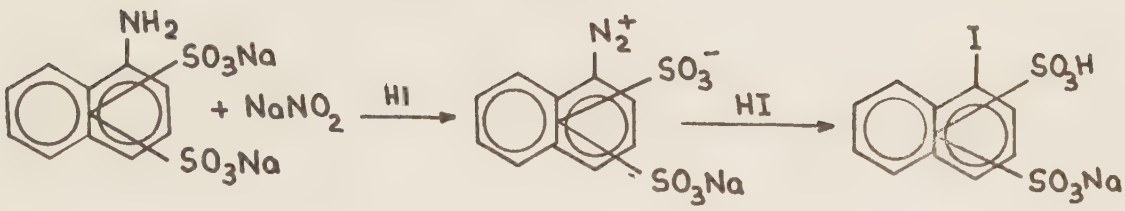
c) Acides iodo-naphtalène disulfoniques :

La préparation des acides iodo naphtalène disulfoniques par réaction de Sandmeyer ne nécessite pas de catalyseur : la substitution du groupement diazonium par un atome d'iode a lieu en effet dès que le sulfonate de diazonium se trouve en présence d'acide iodhydrique. L'addition d'iodure cuivreux n'aiderait pas la réaction ; bien au contraire, elle risquerait de favoriser la formation d'acide hydroxy naphtalène disulfonique par réaction parasite:



Dans la méthode de diazotation choisie, le sulfonate de diazonium se trouve en présence d'acide iodhydrique et la réaction de

Sandmeyer se déroule au fur et à mesure de son apparition :



Nous avons ainsi réalisé les acides iodo-1 naphtalène disulfonique-5,8 , disulfonique-6,8 et disulfonique-2,4.

Il convient de faire, au sujet de leur préparation, les mêmes remarques que pour les acides bromo naphtalène disulfoniques :

- les rendements sont assez faibles, comparés aux autres acides iodo naphtalène disulfoniques (surtout pour les acides iodo-1 naphtalène disulfoniques-5,8 et -6,8)
- l'acide iodo-1 naphtalène disulfonique-5,8 ne doit pas être chauffé en milieu acide : on provoquerait ainsi le départ du groupement acide sulfonique en -8)

3 - PREPARATION DES DICHLORURES D'HALOGENO NAPHTALENE DISULFONYLE - CONDENSATION SUR LES AMINES

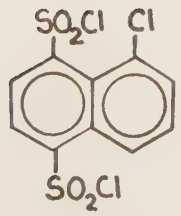
Les dichlorures d'halogéno naphtalène disulfonyle sont préparés par action du pentachlorure de phosphore en excès sur les acides halogéno naphtalène disulfoniques. Parmi ceux-ci, certains ne contiennent pas d'eau de cristallisation : il est alors nécessaire d'ajouter de l'oxychlorure de phosphore qui facilite grandement la réaction, en solubilisant le pentachlorure de phosphore.

La préparation des dichlorures de chloro naphtalène disulfonyle s'effectue à 80-90° C. Celle des dichlorures de bromo naphtalène disulfonyle a lieu à 40-50° C : une température supérieure conduirait à des produits gommeux difficilement recristallisables. Pour la même raison, les dichlorures d'iodo naphtalène disulfonyle sont préparés à température ordinaire (20-25° C).

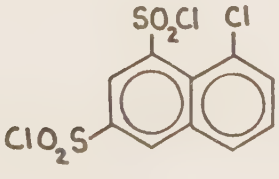
L'excès de pentachlorure de phosphore et l'oxychlorure de phosphore formé sont éliminés en versant le mélange réactionnel dans de l'eau maintenue à 0° C. Dans ces conditions, les dichlorures d'halogéno naphtalène disulfonyle précipitent, sans que leurs fonctions chlorure de sulfonyle ne réagissent sur l'eau. On les recristallise dans le tétrachlorure de carbone, dans l'acide acétique ou un mélange acide acétique / anhydride acétique.

Ce sont des produits sensibles à l'air humique et à la lumière.

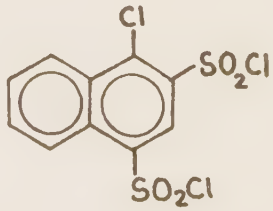
Nous avons ainsi préparé les dichlorures suivants :



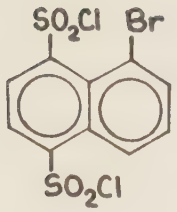
Dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-5,8



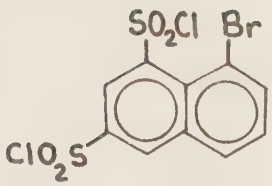
Dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-6,8



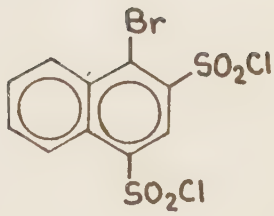
Dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-2,4



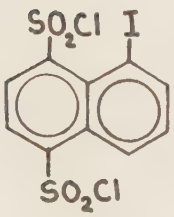
Dichlorure de bromo-1 naphtalène disulfonyle-5,8



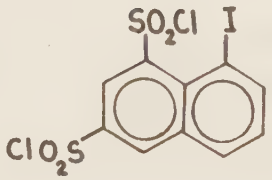
Dichlorure de bromo-1 naphtalène disulfonyle-6,8



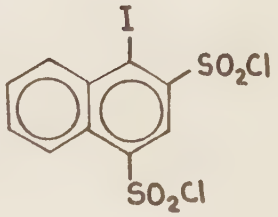
Dichlorure de bromo-1 naphtalène disulfonyle-2,4



Dichlorure d'iodo-1 naphtalène disulfonyle-5,8

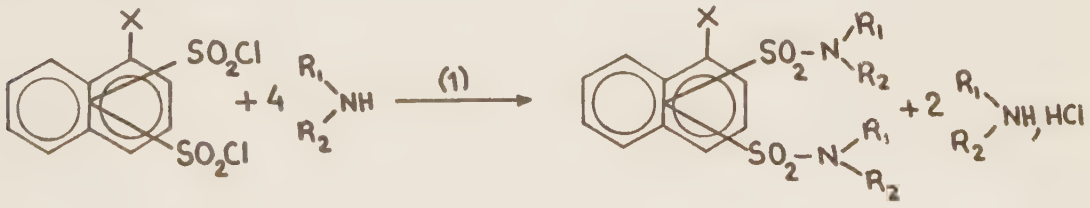


Dichlorure d'iodo-1 naphtalène disulfonyle-6,8



Dichlorure d'iodo-1 naphtalène disulfonyle-2,4

Par condensation de ces dichlorures avec quelques amines primaires ou secondaires, on obtient des dérivés parfaitement cristallisés à point de fusion bien déterminé permettant la caractérisation :



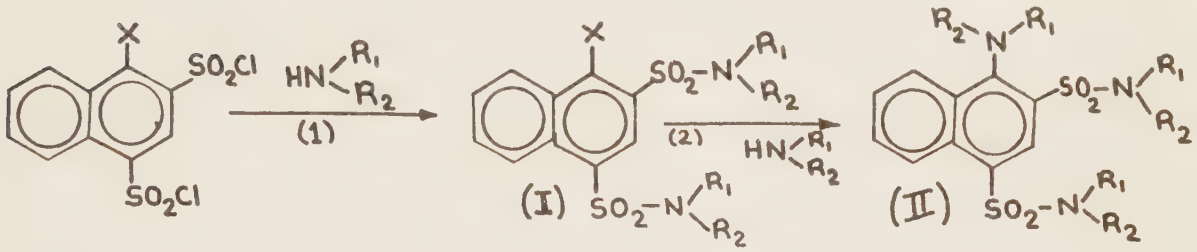
X : Cl, Br, I

Avec les dichlorures d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-5,8 ou -6,8 , il n'y a aucun inconvénient à chauffer le mélange réactionnel lors de la réaction (1).

Par contre, lors de la condensation des dichlorures d'halogéno -1 naphtalène disulfonyle-2,4 avec une amine, et si l'on veut s'arrêter au stade de l'halogéno naphtalène disulfonamide, il convient :

- de ne pas effectuer de chauffage prolongé à plus de 100° C en présence d'une arylamine primaire (aniline, o-toluidine, o-anisidine),
- d'opérer la réaction à température ambiante avec une amine aliphatique secondaire (morpholine, pipéridine).

On assisterait autrement à une substitution de l'halogène :

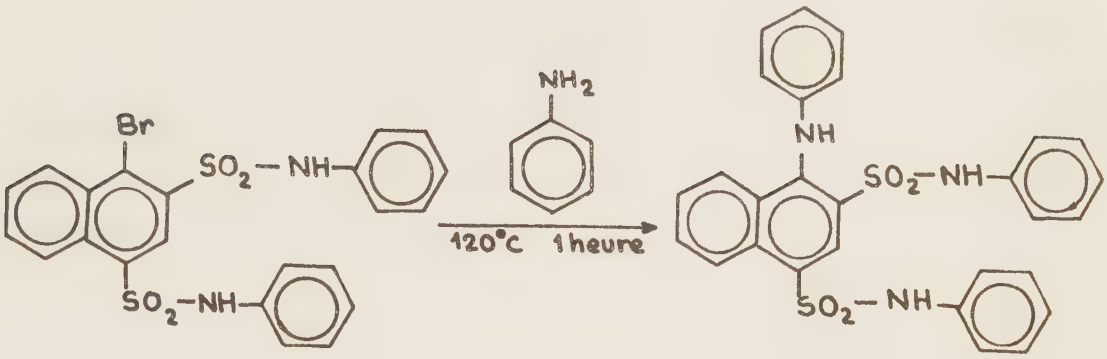


Les produits du type (I) sont blancs ; ceux du type (II) jaunes.

Le passage du dichlorure d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle -2,4 à un produit du type (II) s'effectue bien en deux étapes (1) et (2), comme le prouvent les expériences suivantes :

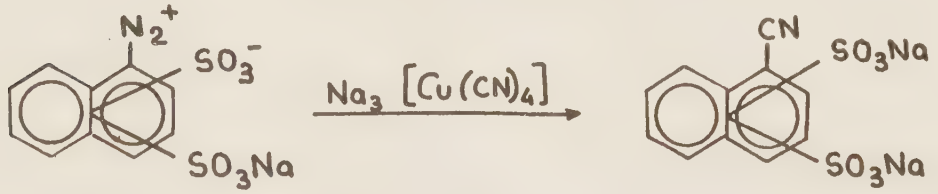
- un mélange de dichlorure d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-2,4 et d'amine en excès est chauffé à une température telle que la réaction (2) soit possible mais lente. Pour un temps de chauffage très bref, on obtient le corps (I) pratiquement pur. Pour des durées de chauffage de plus en plus prolongées, on obtient des mélanges de corps (I) et (II) de plus en plus riches en corps (II). Pour un temps de chauffage suffisamment long, on n'obtient plus que le produit (II).
- on chauffe pendant une heure à 120° C du bromo-1 disulfonephénylamido-2,4 naphtalène pur cristallisé en présence d'aniline. Le solide restant après élimination de l'aniline en excès et de son bromhydrate est exclusivement

composé de phénylamino-1 disulfonephénylamido-2,4 naphtalène :



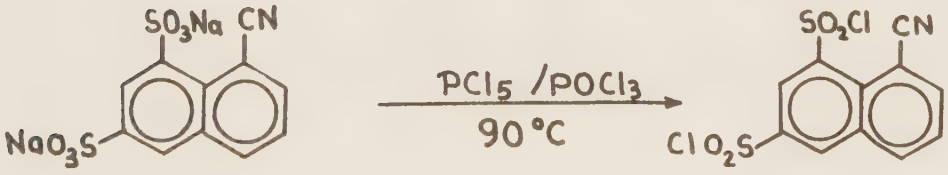
4 - PREPARATION DES ACIDES CYANO NAPHTALENE DISULFONIQUES ET DE LEURS DICHLORURES.

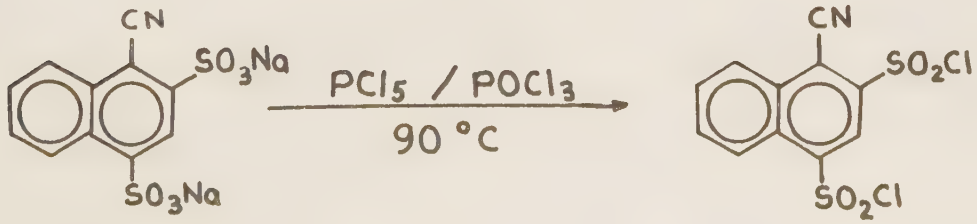
Les acides cyano naphtalène disulfoniques sont préparés sans difficulté à partir des acides amino naphtalène disulfoniques, par réaction de Sandmeyer, en faisant réagir les sels de diazonium sur une solution fraîchement préparée de cyanure double de sodium et de cuivre. L'emploi de cyanure double du commerce abaisserait en effet le rendement en donnant des produits goudronneux.



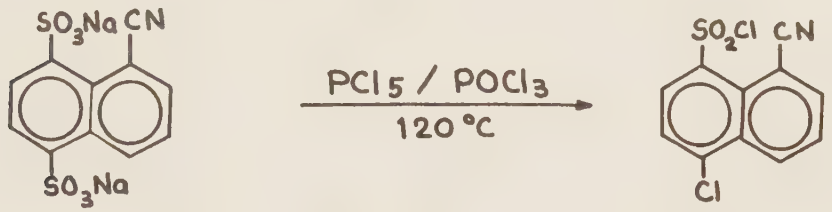
On passe aux chlorures d'acide correspondants par action du mélange Pentachlorure de phosphore / oxychlorure de phosphore.

Les dichlorures de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 et -2,4 sont ainsi facilement obtenus :



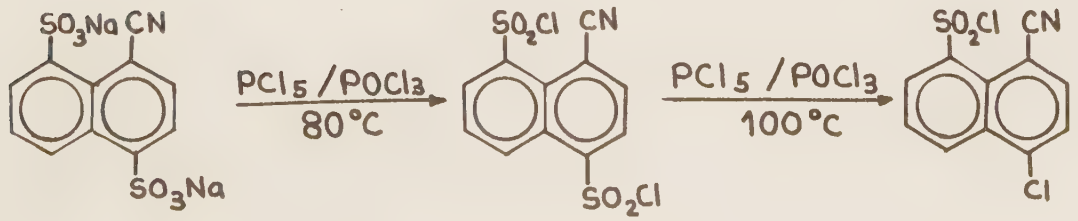


Par contre, nous n'avons jamais pu obtenir le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-5,8 : le pentachlorure de phosphore ne commence à réagir sur l'acide cyano-1 naphtalène disulfonique-5,8 que vers 110° C. A cette température, le groupement chlorure de sulfonyle en 5 est immédiatement remplacé par un atome de chlore. Le sommet 5 est en effet désactivé à la fois par le groupement attracteur cyano en 1 et par le groupement attracteur chlorure de sulfonyle en 8 :

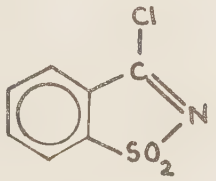


Le chlore se fixe bien en 5 et non en 8 : nous verrons plus loin que le chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 obtenu conduit à des dérivés du naphto (-1,8 -de) thiazine-1,2 par condensation avec les arylamines primaires.

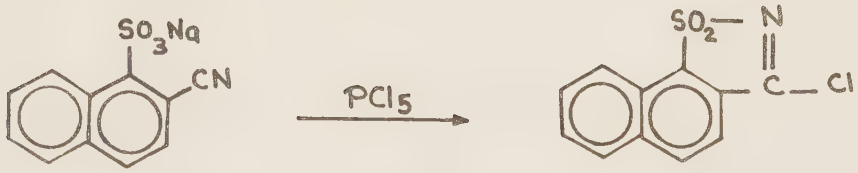
La substitution par un atome de chlore du groupement chlorure de sulfonyle en 5 est à rapprocher de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide cyano-1 naphtalène disulfonique-4,8 étudiée par M. Dubern (bibl.4) puis J.P. Senet (bibl.5) : à 80° C on obtient le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-4,8. Si l'on élève la température de réaction, on obtient le chlorure de cyano-1 chloro-4 sulfonyle-8 :



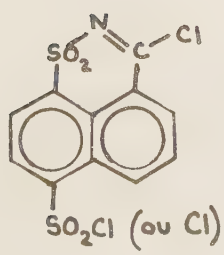
Avec les acides cyano naphtalène disulfoniques étudiés, nous pensions pouvoir réaliser par action du pentachlorure de phosphore, une cyclisation avec formation de composés analogues à ceux décrits par J.A. Jesurun (bibl. 6) dans la série benzénique :

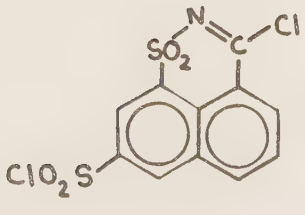


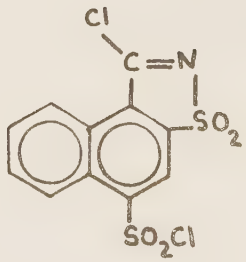
et par Dhainaut, Mayer, Mentré et Payan (bibl. 7) dans la série naphtalénique :



Nous n'avons jamais pu obtenir ainsi les produits cyclisés suivants :



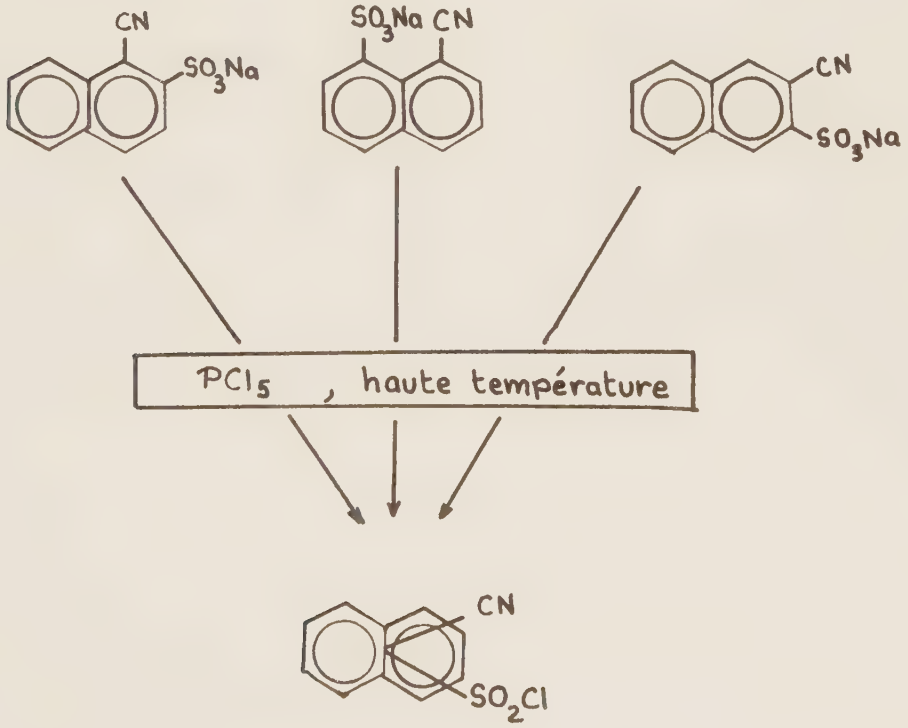




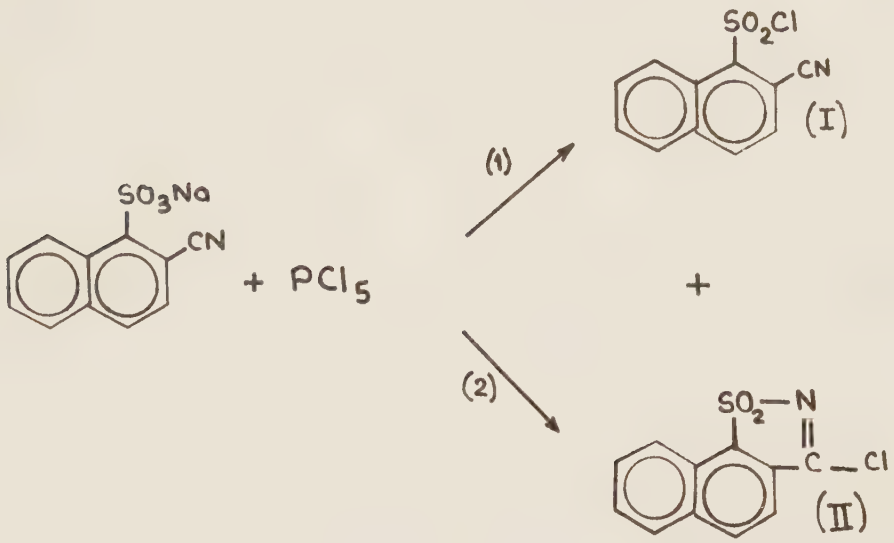
D'après les auteurs, la réaction de cyclisation est favorisée par une élévation de température. Avec les trois acides amino naphtalène disulfoniques étudiés, une température élevée ne fait qu'augmenter la proportion de produits goudronneux.

Dans le but d'éviter la formation trop importante de ces goudrons (favorisée par la présence de deux groupes chlorure de sulfonyle) et de façon à généraliser l'étude des propriétés particulières dûes à la proximité, sur le noyau naphtalènique, des groupements cyano et acide sulfonique, nous avons repris l'étude de l'action du pentachlorure de phosphore à haute température (de 100 à 150° C) sur les acides cyano naphtalène monosulfoniques dont les groupes cyano et acide sulfonique sont voisins sur le cycle naphtalènique.

Pour trois de ces acides, nous n'avons jamais isolé ainsi de produit cyclisé :



Par contre, pour l'acide cyano-2 naphtalène sulfonique-1, on constate effectivement une cyclisation partielle :

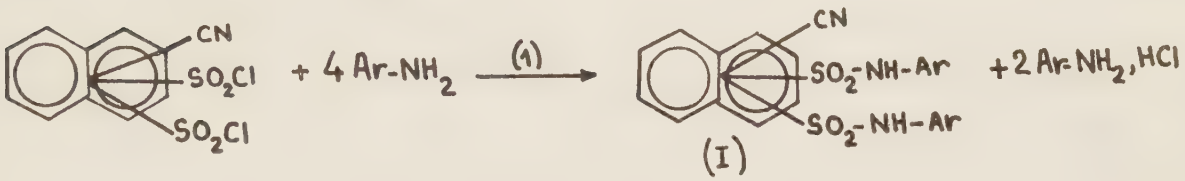


Le rendement en produit (II) est faible (de l'ordre de 10% à 130° C). Les réactions (1) et (2) sont concurrentes : le pentachlorure de phosphore reste sans action sur le chlorure de cyano-2 naphtalène sulfonyle-1 dans la zone de température étudiée.

La réaction (2) est favorisée par une augmentation de température (qui reste cependant limitée par l'augmentation simultanée de la masse de produits goudronneux non cristallisables).

5 - ACTION DES ARYLAMINES PRIMAIRES SUR LES CHLORURES DE CYANO NAPHTALENE SULFONYLE ETUDIES

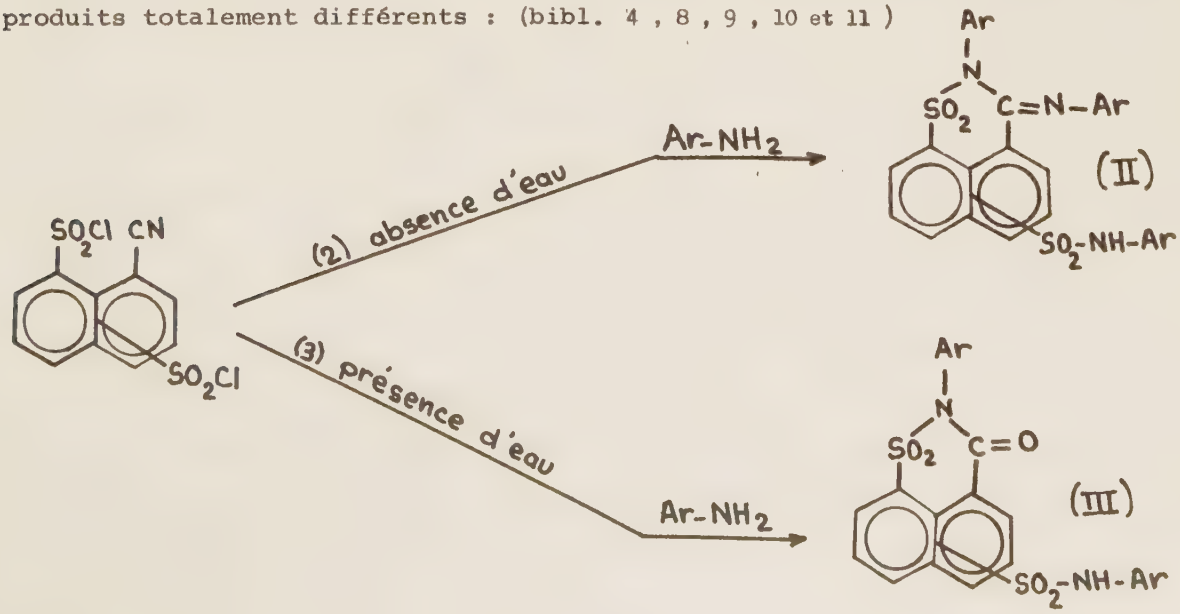
L'action des amines aromatiques primaires sur les dichlorures de cyano naphtalène disulfonyle était utilisée depuis longtemps au laboratoire pour obtenir des dérivés parfaitement cristallisés, à point de fusion net, permettant la caractérisation :

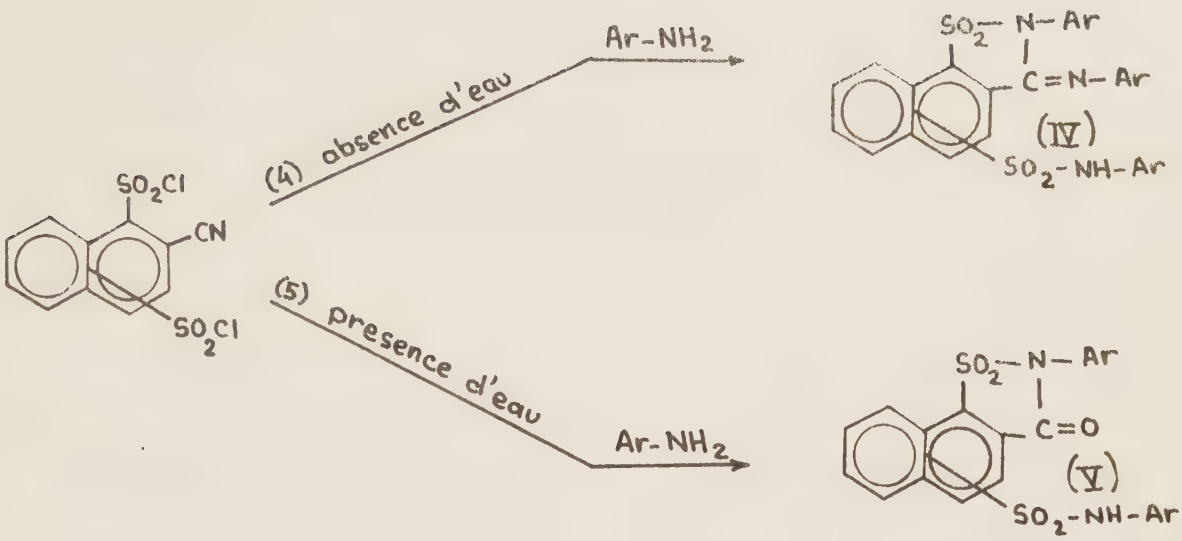


(I)

Le dichlorure était versé dans un large excès d'amine, la réaction s'effectuait à chaud, puis on coulait le mélange dans de l'acide chlorhydrique dilué. L'amine en excès se trouvait solubilisée sous forme de chlorhydrate. Seul précipitait le cyano naphtalène disulfonarylide (I) que l'on recristallisait.

Pour certains dichlorures de cyano naphtalène disulfonyle, possèdant soit un groupe -CN en 1 et un groupe $-SO_2Cl$ en 8, soit un groupe -CN en 2 et un groupe $-SO_2Cl$ en 1, on constatait cependant la formation de produits totalement différents : (bibl. 4 , 8 , 9 , 10 et 11)

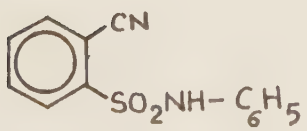




Il convient de faire quelques remarques concernant ces réactions.

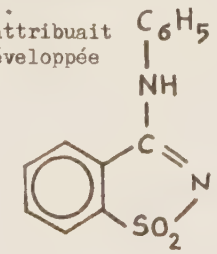
- Les auteurs opéraient généralement leurs condensations sans précautions particulières (c'est-à-dire avec un excès d'amine et en présence de traces d'humidité). Ils obtenaient ainsi après réaction, non pas un corps pur, mais un mélange de composés (II) et (III), ou (IV) et (V).

- Dans la série benzénique, (Bibl. 6) Jesurun avait déjà constaté la formation de produits analogues, par action de l'aniline sur le chlorure de cyano-1 benzène sulfonyle-2. Il obtenait, suivant les conditions, trois produits différents :

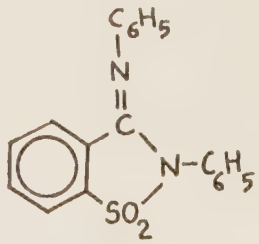


(A)

Un produit (B), isomère du précédent . Jesurun lui attribuait la formule développée suivante :



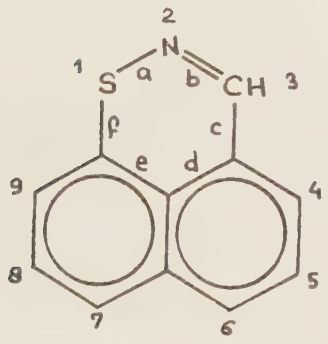
(B)



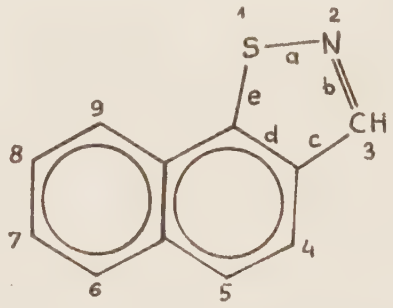
(C)

- Lors des réactions (2), (3), (4), (5) précédemment citées, cependant, les auteurs ne purent pas isoler, dans la série naphtalènique, les composés analogues aux produits (A) et (B) de Jesurun.

- Toutes les condensations avec formation d'hétérocycles s'accompagnaient d'un dégagement important d'ammoniac.
- Certains auteurs remarquaient également que l'on pouvait passer d'un corps (II) au corps (III) correspondant, ou bien d'un corps (IV) au corps (V) correspondant, par chauffage prolongé en milieu alcalin.
- Les produits ainsi préparés étaient des dérivés du naphto (-1,8-de) thiazine-1,2 et du naphto (-2,1-d) isothiazole :

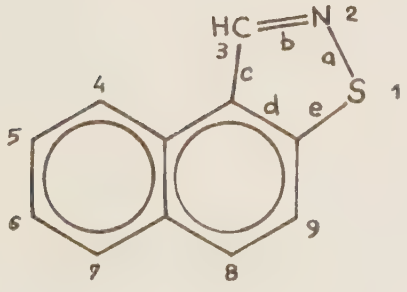


Naphto (-1,8-de) thiazine-1,2

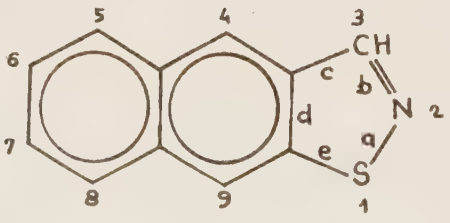


Naphto (-2,1-d) isothiazole

- Par action des amines aromatiques sur des dérivés du naphtalène possèdant un groupe -CN en 1 et un groupe $-SO_2Cl$ en 2, ou un groupe -CN en 2 et un groupe $-SO_2Cl$ en 3, personne jusqu'alors n'avait remarqué la formation d'hétérocycles dérivés des naphto (-1,2-d) isothiazole et naphto (-2,3-d) isothiazole :

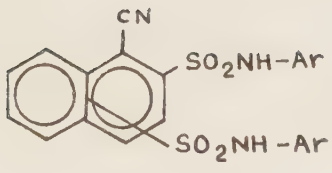


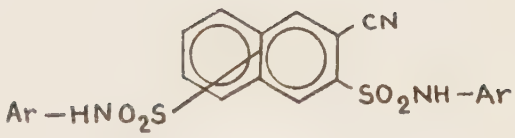
Naphto (-1,2-d) isothiazole



Naphto (-2,3-d) isothiazole

Le groupe cyano restait intact et la condensation conduisait à des cyano naphtalène sulfonarylides : (Bibl. 12 et 13)





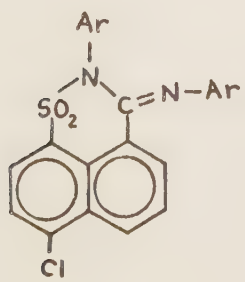
Dans le cadre du travail qui nous était imparti, nous avons étudié l'action des amines primaires aromatiques sur le chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8, sur le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 et sur le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4 .

Afin d'approfondir l'étude de cette réaction de cyclisation, et de déterminer si elle n'était vraiment pas applicable aux dérivés du naphtalène possèdant un groupe -CN en 1 et un groupe $-SO_2Cl$ en 2 ou un groupe -CN en 2 et un groupe $-SO_2Cl$ en 3, nous avons effectué les condensations d'arylamines primaires sur le chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 et sur le chlorure de cyano-2 naphtalène sulfonyle-3 dans des conditions susceptibles de provoquer une cyclisation. Le fait d'opérer sur des mono-chlorures permet en effet de limiter la formation de dérivés gommeux non cristallisables.

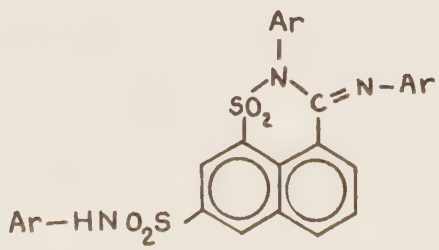
Nous avons obtenu les résultats suivants :

a) <u>Groupe cyano en 1 ; groupe chlorure de sulfonyle en 8</u>

Les études ont porté sur la condensation d'amines aromatiques primaires avec le chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 et sur le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 . Ces condensations conduisent dans tous les cas à la cyclisation et à la formation de dérivés du naphto (-1,8-de) thiazine-1,2 :

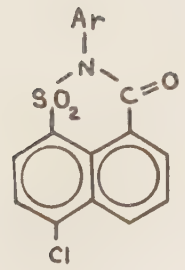


et

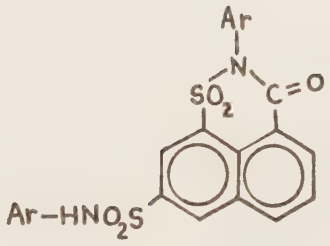


(II)

ou en présence d'eau

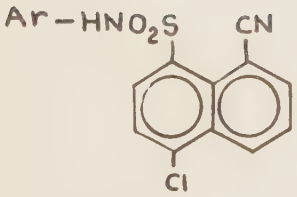


et

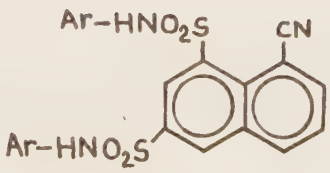


(III)

Nous n'avons jamais pu isoler les dérivés du type I n'ayant pas subi de cyclisation :



et



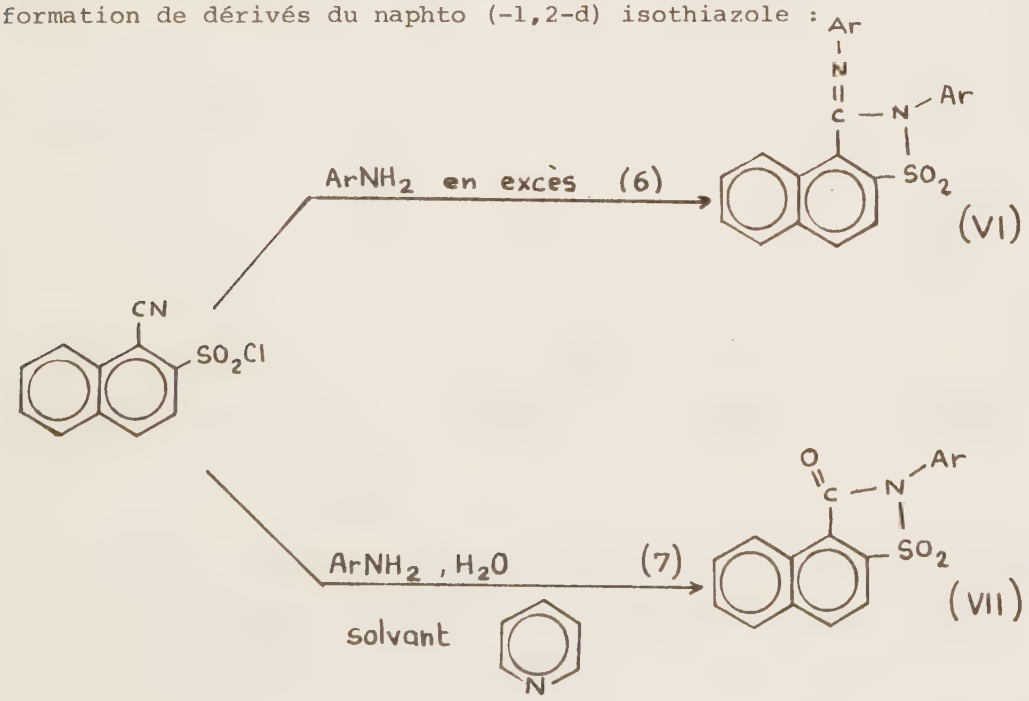
(I)

Par contre, il a été possible d'obtenir sélectivement soit les dérivés du type II, soit les dérivés du type III.
Les dérivés du type II s'obtiennent en chauffant le chlorure (ou le dichlorure) préalablement recristallisé et parfaitement sec, en présence d'un grand excès d'amine fraichement distillée et séchée, en atmosphère non humide.
Les dérivés du type III s'obtiennent sélectivement en chauffant le chlorure (ou le dichlorure) en présence d'un excès d'amine, dans de la pyridine contenant un peu d'eau.

b) Groupe cyano en 1 ; groupe chlorure de sulfonyle en 2

Les études ont porté sur la condensation d'arylamines primaires sur le chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 et sur le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4 .
L'action de telles amines entraîne d'abord la formation d'un sulfonarylide normal, le groupe cyano restant intact :

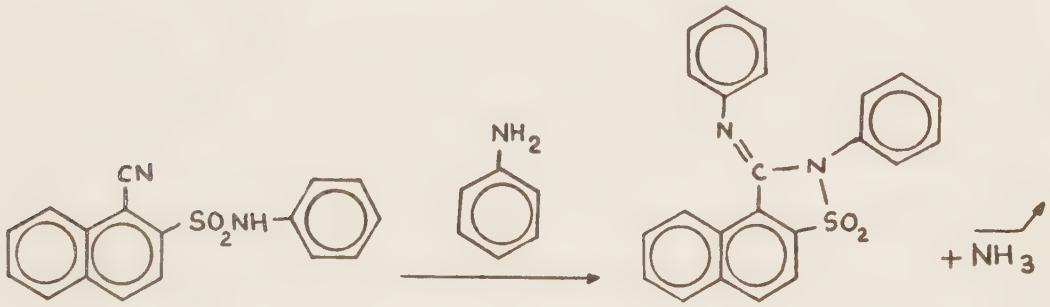
Si la réaction est poursuivie dans des conditions plus sévères (température élevée, temps de réaction très long), le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4 ne conduit qu'à la formation de gommes non cristallisables. Par contre, le chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 conduit à la formation de dérivés du naphto (-1,2-d) isothiazole :



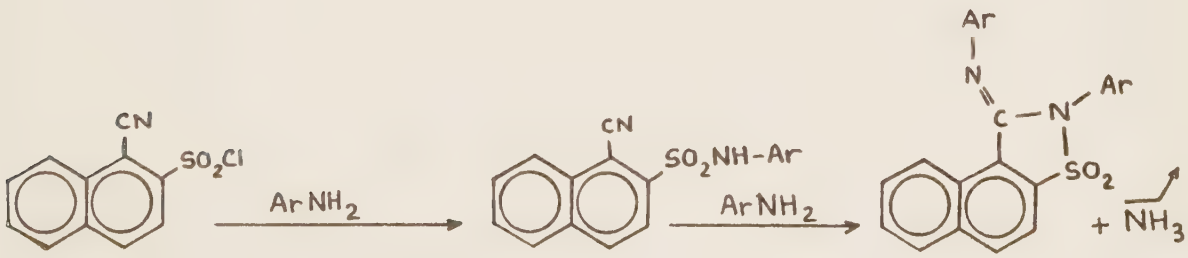
La réaction (6) est menée en dissolvant le chlorure de sulfonyle dans un grand excès d'arylamine et en portant le mélange à reflux pendant un temps variable (de 8 heures à 3 jours selon les amines). La réaction (7) s'obtient en portant un mélange composé du chlorure de sulfonyle, d'arylamine, de pyridine et d'eau à 110° C sous pression pendant 8 heures. Dans ces conditions, la réaction (7) est incomplète,mais les produits obtenus sont recristallisables.

Deux expériences complémentaires ont été effectuées pour préciser un peu le mécanisme de ces réactions :

- Un échantillon de cyano-1 sulfonephénylamido-2 naphtalène est dissous dans de l'aniline et le mélange est porté à reflux pendant 8 heures. On constate un dégagement d'ammoniac ; le produit final obtenu est le dioxyde-1,1 phényl-2 phénylimino-3 naphto (-1,2-d) isothiazole :

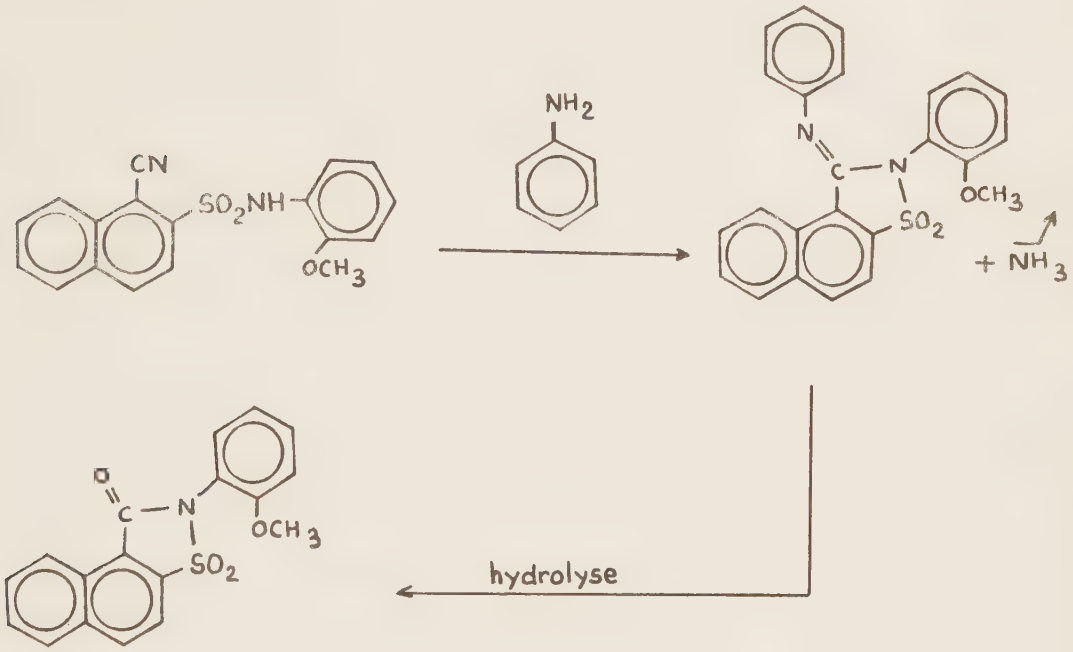


On peut donc écrire :



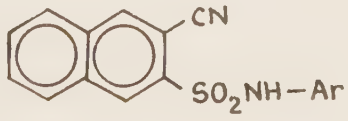
- Un échantillon de cyano-1 sulfone (méthoxy-2' phénylamido)-2 naphtalène est dissous dans de l'aniline et le mélange est porté à reflux pendant 8 heures. On constate un dégagement d'ammoniac ; le produit final obtenu

est le dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 phénylimino-3 naphto (-1,2-d) isothiazole (la structure est vérifiée par hydrolyse du groupement phénylimino) :



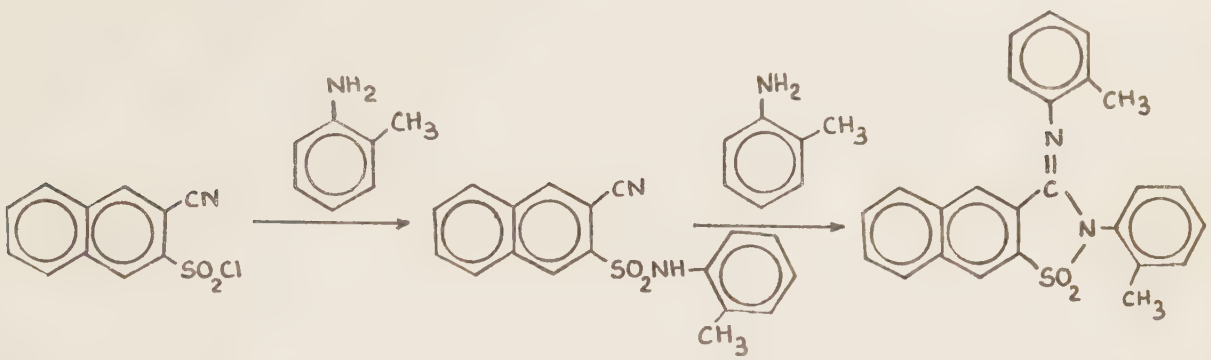
c) Groupe cyano en 2 ; groupe chloro sulfonyle en 3

Etudiant les dérivés de condensation du chlorure de cyano-2 naphtalène sulfonyle-3 avec des arylamines primaires, Petitcolas et collaborateurs (bibl. 12) ne font mention que des cyano-2 naphtalène sulfonarylides-3 :



Nous avons repris ces expériences en réalisant les condensations à reflux dans un excès d'amine, le temps de réaction étant supérieur à 20 heures. Dans presque tous les cas, après avoir constaté un très léger dégagement d'ammoniac, nous avons obtenu des gommes non recristallisables.
Seule, l'action de l'o toluidine a conduit à un résultat positif. Le produit gommeux a cristallisé au bout d'un mois ; il s'agissait du dioxyde-1,1

(méthyl-2' phényl)-2 (méthyl-2' phénylimino)-3 naphto (-2,3-d) isothiazole :

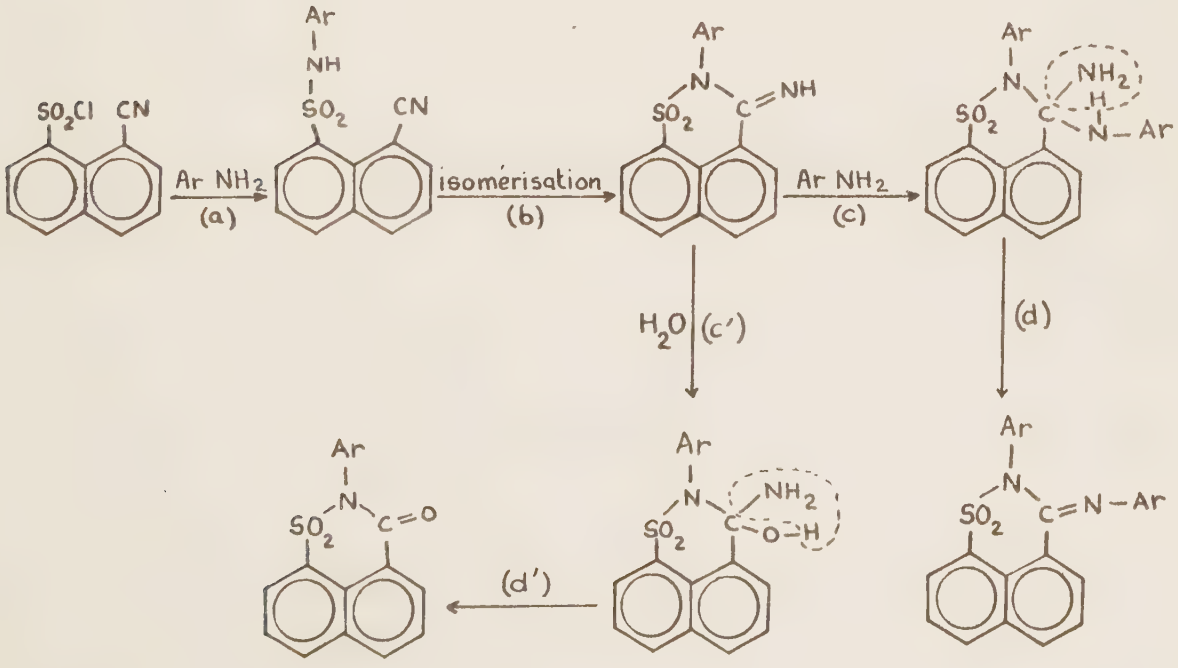


Nous avons cherché un mécanisme de réaction commun à la formation de ces différents cycles, et tenant compte des constatations effectuées.

Pour plus de commodité, nous étudierons séparément les quatre cas où, un groupement cyano étant voisin sur le cycle naphtalénique d'un groupement chlorosulfonyle, des cyclisations ont pû être constatées par condensations d'arylamines primaires :

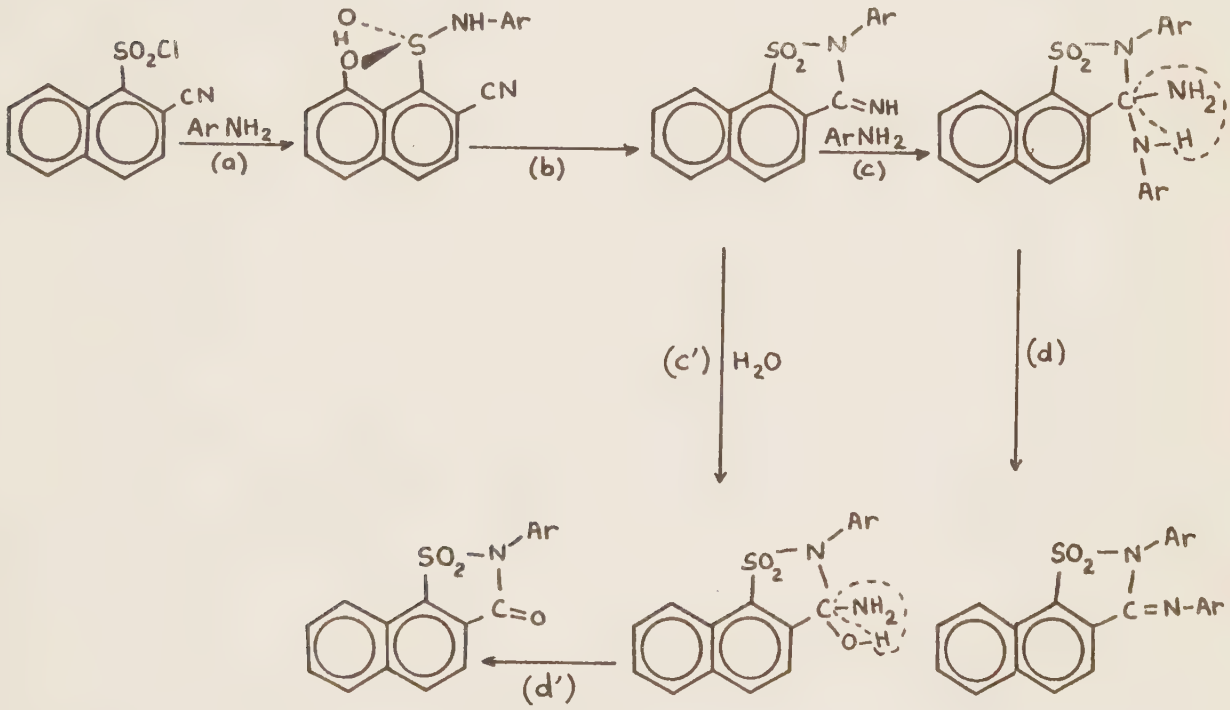
- Groupe cyano en 1 ; groupe chlorosulfonyle en 8

Nous proposons :



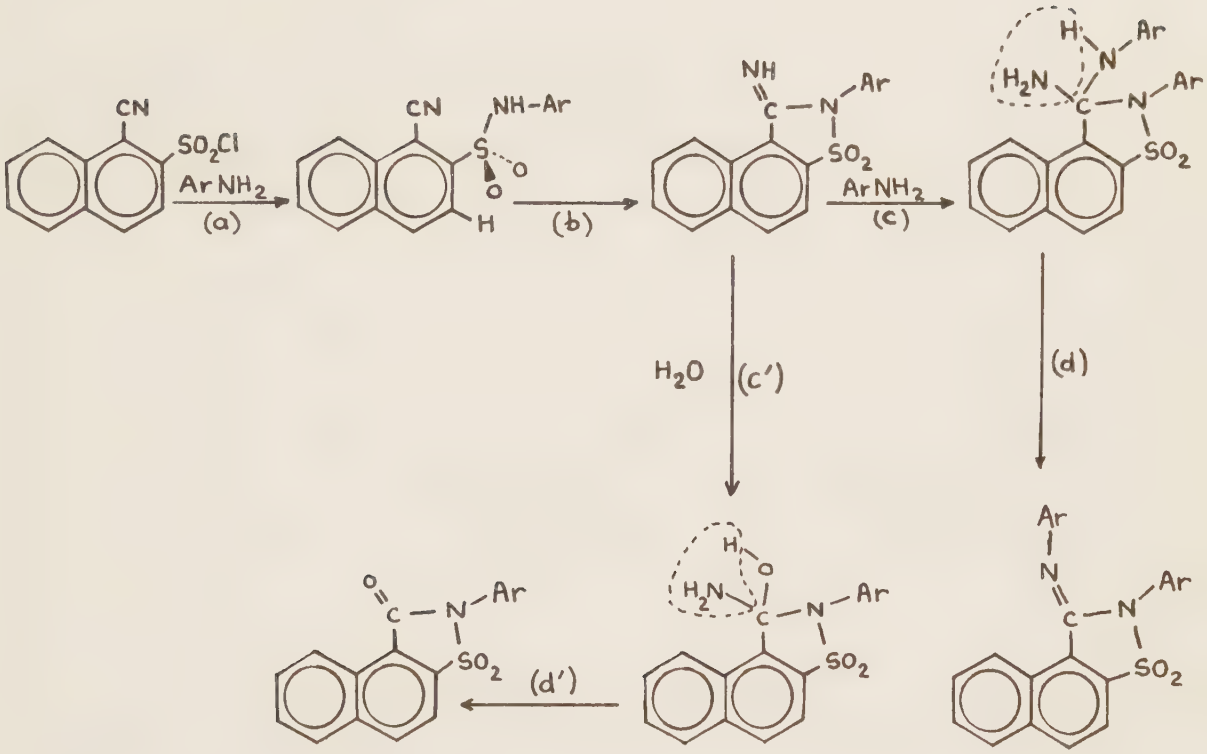
La réaction (a) conduit à une molécule stériquement très encombrée, dont les tensions sont considérables. L'isomérisation (b) doit être facile, puisque l'imine résultante est moins encombrée stériquement. Cette imine, très réactive, réagit d'abord sur toute trace d'eau suivant (c') et (d'). En l'absence d'eau, elle réagit sur l'excès d'amine suivant (c) et (d).

- Groupe cyano en 2 ; groupe chlorosulfonyle en 1



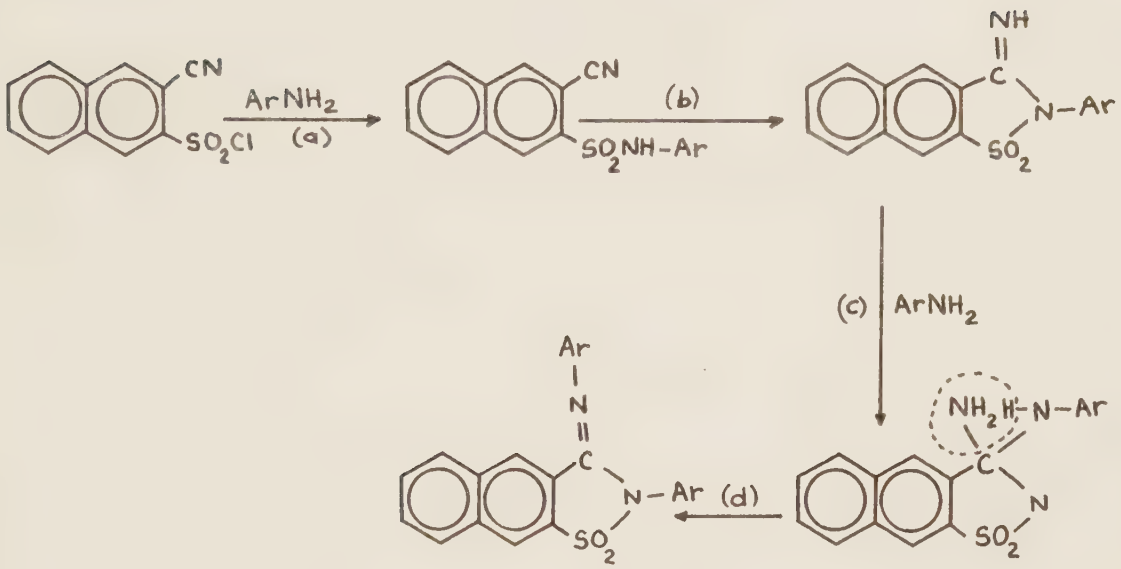
L'hydrogène en 8 empêche la libre rotation du soufre dans le composé formé par la réaction (a) ; les groupes -NH Ar et -CN sont probablement maintenus très proches l'un de l'autre. L'isomérisation (b) en est facilitée. L'imine produite réagit immédiatement, soit sur l'eau, soit sur l'amine en excès.

- Groupe cyano en 1 ; groupe chlorosulfonyle en 2

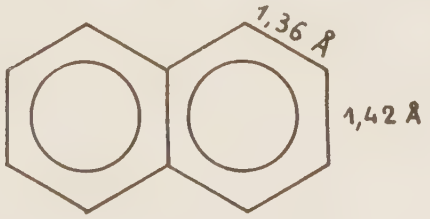


La réaction (a) conduit au cyanonaphtalène sulfonarylide stable. Peu encombré stériquement, le soufre peut tourner librement. L'isomérisation ne se produit qu'à haute température. Dans ces conditions, le groupe imine réagit soit sur l'eau présente, soit sur l'excès d'amine.

- Groupe cyano en 2 ; groupe chlorosulfonyle en 3



La réaction (b) est ici très difficile ; non seulement le soufre peut tourner librement, mais en plus, la distance des sommets 2 et 3 du naphtalène est largement supérieure à la distance 1 - 2 .

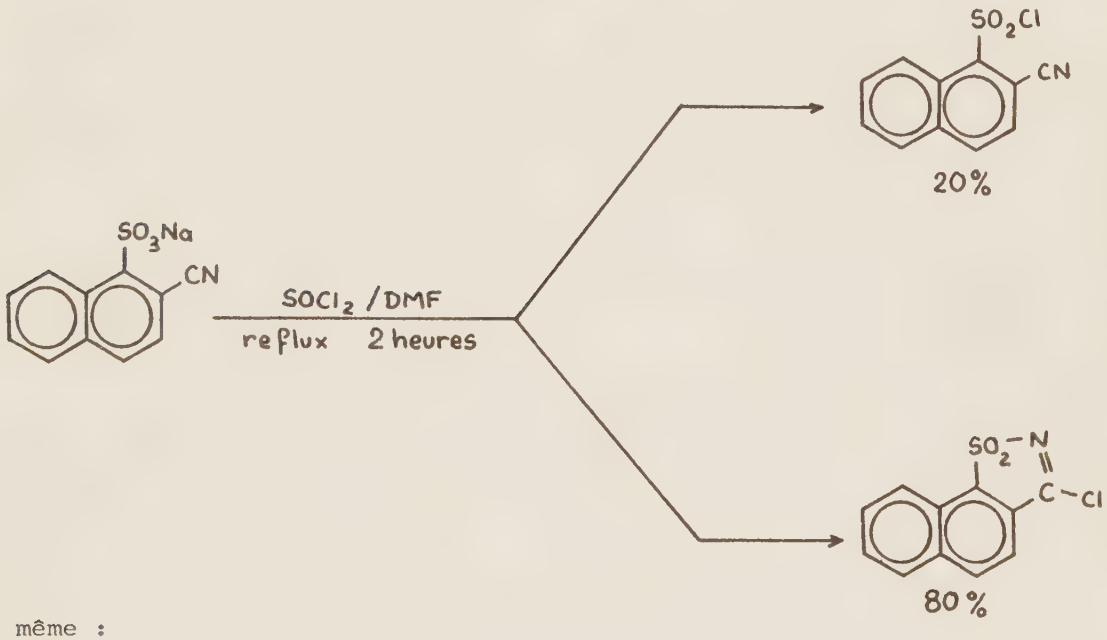


ce qui explique la stabilité du produit obtenu par la réaction (a) et la difficulté rencontrée pour poursuivre la réaction.

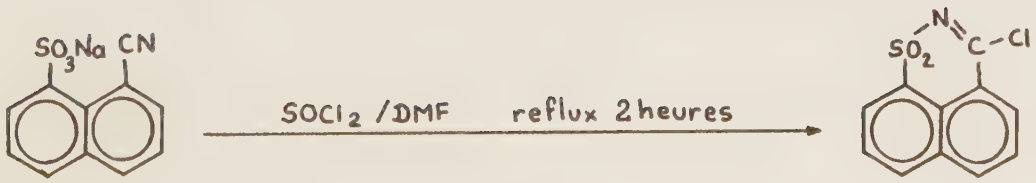
5 - ACTION DU MELANGE $SOCl_2$ / DMF SUR LES ACIDES CYANO NAPHTALENE SULFONIQUES

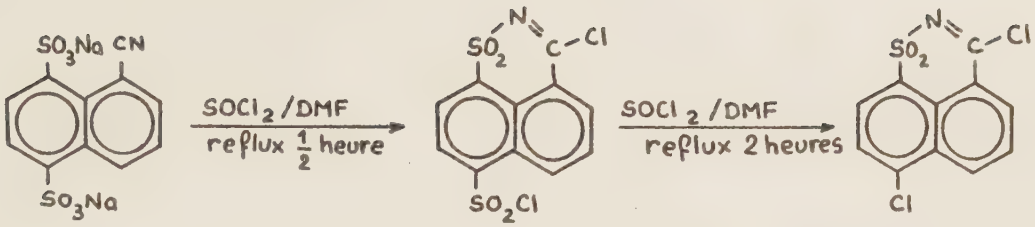
L'action du pentachlorure de phosphore sur les acides cyano naphtalène monosulfoniques et disulfoniques possèdant un groupe -CN en 2 et un groupe $-SO_3H$ en 1 , ou un groupe -CN en 1 et un groupe $-SO_3H$ en 8 avait, sauf une exception (acide cyano-2 naphtalène sulfonique-1) laissé le groupe cyano intact.

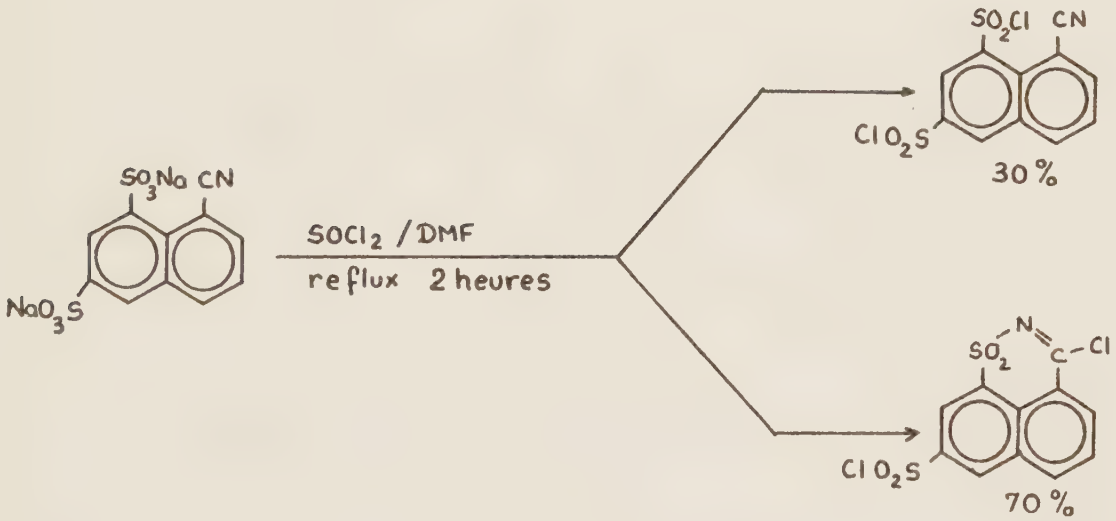
Par action du mélange $SOCl_2$ / DMF par contre, on peut aisément provoquer la formation des cycles naphto (-2,1-d) isothiazole et naphto (-1,8-de) thiazine -1,2 :



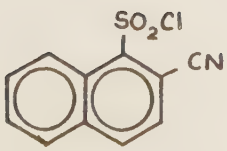
De même :



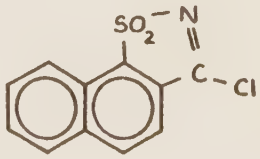




Quand le mélange $SOCl_2$ / DMF amène la formation simultanée de chlorure de cyano naphtalène sulfonyle et de dérivé cyclisé, il n'y a pas équilibre entre ces deux isomères:

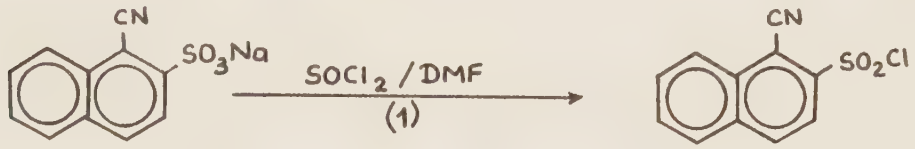


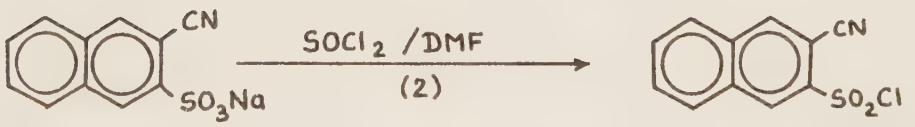
et



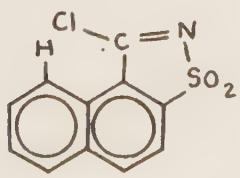
Le mélange $SOCl_2$ / DMF reste en effet sans action sur chacun de ces produits. Cette nouvelle méthode d'obtention des dérivés du naphto (-2,1-d) isothiazole et du naphto (-1,8-de) thiazine-1,2 , a été mise au point au laboratoire conjointement avec J.P. Senet qui a proposé un mécanisme de réaction (bibl. 5) Le mélange $SOCl_2$ / DMF permet d'obtenir de tels produits avec un rendement excellent.

Par contre, il ne conduit qu'au chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 et au chlorure de cyano-2 naphtalène sulfonyle-3 par action sur les acides cyano-1 naphtalène sulfonique-2 et cyano-2 naphtalène sulfonique-3 :





La réaction (1) ne conduit pas au dioxyde-1,1 chloro-3 naphto (-1,2-d) isothiazole, dont la molécule ne peut être réalisée avec un modèle moléculaire.



L'hydrogène en 8 sur le noyau naphtalènique empêche le chlore de se placer. La réaction (2) ne conduit pas au dioxyde-1,1 chloro-3 naphto (-2,3-d) isothiazole, bien qu'une telle molécule puisse être représentée sur un modèle moléculaire.

Il est probable que l'absence de cyclisation est dûe à la distance considérable des sommets -2 et 3 du naphtalène.

CHAPITRE I

Préparation des acides amino naphtalène disulfoniques

A - ACIDE AMINO-1 NAPHTALENE DISULFONIQUE-5,8

1 - PREPARATION DE L'ACIDE NAPHTALENE DISULFONIQUE-1,4

a) Diazotation de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-4

Dans un bécher de 5 litres, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, et refroidi extérieurement par un mélange glace/sel , on verse 500 g de glace pilée et 200 ml d'acide chlorhydrique 12 N .
Dans un bécher de 3 litres, on dissout d'autre part 250 g d'amino-1 naphtalène sulfonate de sodium-4 à 69% dans 2 200 ml d'eau et on y ajoute 70 g de nitrite de sodium, en agitant jusqu'à dissolution.
Cette solution, refroidie et filtrée, est versée lentement et sous agitation dans l'acide chlorhydrique dilué. Un précipité jaune de sel de diazonium apparaît.
Quand l'introduction est terminée, on maintient l'agitation pendant 4 heures. Le précipité de sel de diazonium est filtré, rincé à l'eau froide jusqu'à disparition de l'excès de nitrite, puis essoré.

b) Réaction de Gattermann

Ce gâteau est introduit par fractions dans un bécher de 5 litres, contenant 2 500 ml d'acide chlorhydrique à 5% saturé en SO_2 et 70 g de poudre de cuivre, muni d'un agitateur et d'un dispositif de barbotage de SO_2 .
Quand le vif dégagement de bulles d'azote cesse, on chasse l'excès de dioxyde de soufre par barbotage d'air maintenu 8 heures.
La solution est alcalinisée jusqu'à pH 11 - 12 avec de la lessive de soude ; le précipité d'hydroxyde de cuivre est filtré.

c) Préparation de l'acide naphtalène disulfonique-1,4

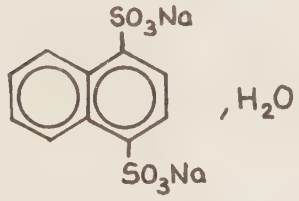
Le filtrat est acidifié par l'acide chlorhydrique 12 N et l'acide naphtalène sulfonique-1 sulfinique-4 est oxydé par 750 ml d'eau oxygénée à 110 volumes, à température ordinaire, pendant 8 heures.
L'excès d'eau oxygénée est détruit par passage en milieu alcalin et chauffage modéré.

La liqueur est évaporée à sec, puis on recristallise le naphtalène disulfonate de sodium-1,4 dans une solution aqueuse d'éthanol à 20% , et sèche les cristaux deux jours à l'étuve à 105° C .

Masse de disulfonate obtenue : 168 g

Rendement : 72 %

Une fraction de ce sel est recristallisée dans l'eau, séchée trois jours à 100° C sous vide potassique, pour être analysée :



$C_{10}H_6O_6Na_2$, H_2O

M : 350

	C	H	S
calc. %	34,28	2,29	18,29
tr. %	34, 3	2,7	18,3

Cristaux blancs.

2 - PREPARATION DE L'ACIDE AMINO-1 NAPHTALENE DISULFONIQUE-5,8

a) Nitration de l'acide naphtalène disulfonique-1,4

Dans un ballon de 1 000 ml à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, refroidi extérieurement par un mélange glace/sel, on verse 600 g d'acide sulfurique 100% ; 100 g de sel de sodium de l'acide naphtalène disulfonique-1,4 sont ajoutés lentement, sous agitation. On laisse la température descendre à 0° C .

Dans l'ampoule à brome, on introduit le mélange de nitration suivant :

Acide sulfurique à 96% : 55 g

Oléum 20 % : 17,5 g

Acide nitrique monohydraté: 24,0 g

qui est coulé lentement dans le ballon, de telle sorte que la température de réaction soit comprise entre 5 et 10° C . L'agitation est ensuite maintenue 3 heures.

Le contenu du ballon est coulé sur 1 500 g de glace pilée et l'acidité neutralisée par du carbonate de calcium jusqu'à réaction négative sur papier rouge congo (pH 4). Au cours de la neutralisation, des bulles de CO_2 se dégagent, et la formation de mousse est telle qu'on doit verser quelques

gouttes d'alcool isoamylique pour diminuer l'effervescence. L'agitation est maintenue une nuit.

Le précipité de $CaSO_4$ est filtré et lavé par deux fois 300 ml d'eau à 50° C. Le filtrat est alcalinisé par du carbonate de sodium et mis à évaporer au bain-marie, jusqu'au volume de 800 ml. Le dérivé nitré n'est pas isolé pour la réduction.

b) Réduction par la méthode de Béchamp

Dans un bécher de 2 litres, on verse 200 ml d'eau, 60 g de fer en poudre et 4,0 ml d'acide chlorhydrique 12 N . On porte à 80° C, puis ajoute lentement la solution précédente d'acide nitro-1 naphtalène disulfonique-5,8 .

La température de 80 - 85° C et l'agitation sont maintenues pendant 4 heures. On ajoute de temps en temps un peu d'eau distillée pour maintenir le volume à environ 1 litre.

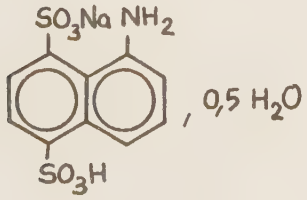
La solution est refroidie, puis alcalinisée à pH 11 - 12 par de la lessive de soude. Le précipité d'oxyde de fer est filtré, et le filtrat évaporé jusqu'au volume de 500 ml, puis acidifié jusqu'à pH 3 - 4 par de l'acide chlorhydrique 12 N .

L'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 précipite. Après une nuit de repos, il est filtré sur Büchner, lavé par deux fois 100 ml d'acide chlorhydrique 5 %, puis recristallisé dans une solution à 5 % d'acide chlorhydrique.

Après sèchage des cristaux deux jours à l'étuve à 80° C, on obtient 55,0 g d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 (monosel de sodium)

Rendement (de la nitration et de la réduction) : 57,5 %

Un échantillon de l'amine est recristallisé dans l'eau, séché trois jours sous vide potassique à 100° C .



	C	H	N
calc. %	35,93	2,69	4,19
tr. %	35,5	3,0	4,0

$C_{10}H_8NO_6S_2Na$, $0,5H_2O$

M : 334

Cristaux beiges.

c) Réduction par le chlorure stanneux

La solution aqueuse du dérivé nitré obtenue comme décrit en 2 - a) peut être également réduite par le chlorure stanneux.
On y ajoute 4 ml d'acide chlorhydrique 12 N et 250 g de chlorure stanneux.
On agite et porte deux heures au bain marie, à 85 - 90° C .
La solution est refroidie, et l'acide amino-1 naphtalène disulfonique qui a précipité est filtré, lavé à l'acide chlorhydrique dilué et deux fois recristallisé dans une solution à 5 % d'acide chlorhydrique.
La masse d'amine ainsi obtenue est de 56,2 g .
Le rendement de l'ensemble nitration/réduction est de 59 % .

B - ACIDE AMINO-1 NAPHTALENE DISULFONIQUE-2,4

Nous avons réalisé cet acide par sulfonation de l'amino-1 naphtalène sulfonate de sodium-2 .

111,5 g (0,500 mole) d'acide amino-1 naphtalène sulfonique-2 sont empâtés dans 900 ml d'eau contenus dans un bécher équipé d'un agitateur mécanique. On ajoute une lessive de soude jusqu'à légère alcalinité sur papier jaune β puis on introduit 125 ml d'une solution aqueuse d'hydrogène sulfite de sodium technique (d = 1,33) et on porte à 60° C . Cette température sera maintenue pendant toute la durée de la sulfonation. On ajoute, sous agitation, environ 3 g de bioxyde de manganèse technique à 83 % . Le pH s'établit à 6,5 .

Le bioxyde de manganèse utilisé ne doit pas être trop pulvérulent, sinon le rendement de la sulfonation n'est pas bon.

Le pH s'élève lentement. Quand il ne varie plus (pH 7) on introduit environ 3 g de MnO_2, puis 10 ml d'hydrogéno sulfite de sodium.

Le contrôle de la sulfonation se fait par prélèvements d'échantillons effectués toutes les heures, diazotation des amines présentes, copulation sur l'acide hydroxy-2 naphtalène sulfonique-3 et chromatographie sur papier du mélange de colorants.

Tant que la sulfonation n'est pas terminée, le chromatogramme laisse apparaître deux raies :

- la raie inférieure rouge, dûe au colorant de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-2 '
- la raie supérieure de même teinte, dûe au colorant de l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4

Quand la sulfonation est terminée (elle dure 8 à 9 heures), seule subsiste la raie supérieure.

On filtre alors à 60° C pour éliminer les insolubles, que l'on rince. Le filtrat est acidifié par un excès d'acide chlorhydrique, le dioxyde de soufre éliminé par dégazage à l'air comprimé.

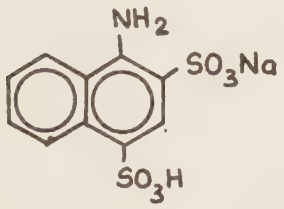
L'acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4 précipite lentement. Après 24 heures, les cristaux sont filtrés, rincés à l'eau distillée glacée et séchés à l'étuve à 105° C pendant 2 jours.

Rendement

On obtient 104,7 g de produit brut. Rendement : 64,7 %

Purification

Un échantillon est recristallisé deux fois dans l'éthanol à 50 %. Sèchage sous vide potassique 3 jours à 100° C .



	C	H	N
calc. %	36,95	2,46	4,31
tr. %	36,6	2,7	4,4

$C_{10}H_8NO_6S_2Na$

M: 325

Cristaux blancs.

Vérification de la structure

On diazote 5 g de produit comme indiqué au chapitre II, A - 1 - c) .
On introduit le sel de diazonium par petites portions dans 16 g d'acide hypophosphoreux à 50 %. Après 5 heures de repos, la solution est traitée par 3 ml d'acide chlorhydrique 12 N et 4 g de chlorure de baryum. Après ébullition et refroidissement, le sulfonate de baryum est filtré et recristallisé dans l'eau.
Ce corps, traité par le pentachlorure de phosphore, conduit au dichlorure de naphtalène disulfonyle-1,3, fondant à 138° C (d'après bibl. 3 , F = 138° C)

La sulfonation s'est bien effectuée en para du groupe $-NH_2$.

CHAPITRE II

Préparation des acides halogéno naphtalène disulfoniques et de leurs dérivés

A - ACIDES HALOGENO NAPHTALENE DISULFONIQUES

1 - ACIDES CHLORO NAPHTALENE DISULFONIQUES

a) Acide chloro-1 naphtalène disulfonique-5,8

Diazotation de l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8

33,4 g (0,1 mole) d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 (monosel de sodium) sont empâtés sous agitation dans 150 ml d'eau ; on ajoute lentement une solution de soude à 10 % jusqu'à alcalinité constatée sur papier jaune puis 7,2 g de nitrite de sodium et on poursuit l'agitation pendant 20 minutes, tout en refroidissant l'ensemble à 10° C.

Dans un bécher de 1 000 ml plongeant dans un bain réfrigérant eau/glace, on verse 100 g de glace pilée et 50 ml d'acide chlorhydrique 12 N . On ajoute en une heure, sous violente agitation, le mélange précédent, tout en contrôlant de temps en temps l'excès de nitrite sur papier iodo amidonné. Les cristaux jaunes de sel de diazonium apparaissent. L'agitation est maintenue 4 heures, puis les cristaux sont filtrés ; on les utilise immédiatement sans les essorer, pour la réaction de Sandmeyer.

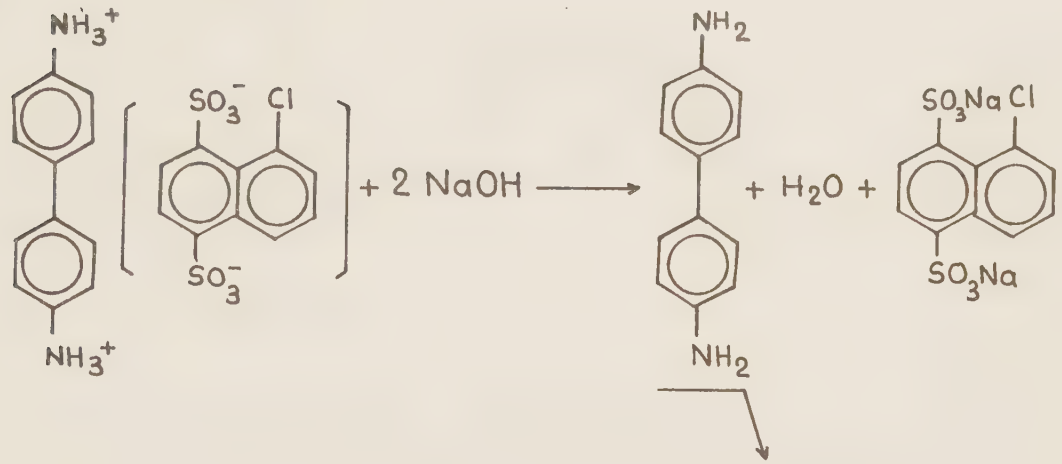
Réaction de Sandmeyer

Le sel de diazonium est ajouté par petites portions, sous agitation, dans un bécher contenant 250 ml d'eau, 40 ml d'acide chlorhydrique 12 N et 10 g de chlorure cuivreux. On constate un important dégagement d'azote. Quand l'addition est terminée, le mélange est chauffé à 60° C pendant une heure, puis refroidi à température ambiante et alcalinisé par de la lessive de soude jusqu'à pH 11 - 12 . Un précipité important d'hydroxyde de cuivre apparaît qui, ainsi que l'excès de chlorure cuivreux, est filtré sur amiante cardée.

Obtention du chloro-1 naphtalène disulfonate de sodium-5,8

Le filtrat recueilli est acidifié jusqu'à pH 3 - 4 par de l'acide chlorhydrique 12 N ; on en extrait l'acide chloro naphtalène disulfonique en y ajoutant une solution de 30 g de chlorhydrate de benzidine dans 500 ml d'eau tiède acidifiée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le sel de benzidine du diacide précipite. Après l'avoir laissé reposer 2 heures, on le filtre et on le rince abondamment à l'eau distillée. Il est alors réempâté sous agitation dans 400 ml d'eau distillée. Il est décomposé par addition

d'une solution de soude à 10 %, versée lentement jusqu'à légère alcalinité persistante sur papier jaune β . Dans ces conditions, seule la benzidine précipite et le chloro naphtalène disulfonate de sodium reste en solution :



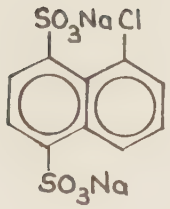
Après filtration de la benzidine, le filtrat, évaporé à sec, après traitement au noir de carbone à l'ébullition pendant 2 minutes, conduit au chloro-1 naphtalène disulfonate de sodium-5,8 . Le produit est séché 2 jours à l'étuve à 100° C.

Rendement

On obtient 26,9 g de produit, soit un rendement de 70 %.

Purification et analyses

Une fraction du produit est recristallisée deux fois dans de l'éthanol à 75 %. On sèche 2 jours à 100° C sous vide potassique.



, H_2O

	C	H	S	Cl
calc. %	31,21	1,82	16,64	9,23
tr. %	31,5	2,0	16,3	9,0

$C_{10}H_5O_6S_2ClNa_2$, H_2O

Spectre I.R. n° 1

M : 384,5

b) Acide chloro-1 naphtalène disulfonique-6,8

Diazotation de l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-6,8

On empâte 34,3 g (0,1 mole) d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-6,8 (monosel de sodium) dans 250 ml d'eau. Le mélange est rendu alcalin par addition d'une solution de soude à 10 % ; après addition de 7,2 g de nitrite de sodium, on refroidit le mélange à 10° C.
La diazotation est ensuite menée exactement de la même façon que lors de la préparation du sel de diazonium de l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 .

Réaction de Sandmeyer

Le sel de diazonium de l'acide amino-1 naphtalène disulfonique-6,8 (qui se présente sous forme de longs cheveux incolores) est traité rigoureusement dans les mêmes conditions que dans l'expérience précédente.

Obtention du chloro-1 naphtalène disulfonate de sodium-5,8

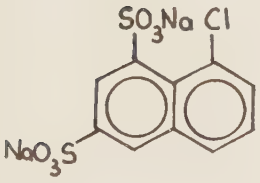
Ce produit est suffisamment peu soluble à froid pour être isolé par simple concentration.
Le filtrat recueilli après réaction de Sandmeyer et élimination du cuivre, n'est pas acidifié, mais directement porté au bain marie jusqu'à début de cristallisation. On le laisse alors refroidir et cristalliser 48 heures. Les cristaux sont filtrés, rincés à l'éthanol à 60 %, séchés 48 heures à l'étuve.

Rendement

Par cette première extraction, on obtient 17,2 g de produit. Un traitement ultérieur des eaux mères de la cristallisation par le chlorhydrate de benzidine permet encore d'obtenir 9,2 g de chloro naphtalène disulfonate de sodium.
Le rendement est de 67 % .

Purifications et analyses

Une fraction du produit est recristallisée 2 fois dans l'eau, puis séchée 2 jours à 100° C sous vide potassique :



, 1,5 H_2O

	C	H	S	Cl
calc. %	30,50	2,03	16,26	9,02
tr. %	30,5	1,8	16,0	8,85

$C_{10}H_5O_6S_2ClNa_2, 1,5H_2O$ Spectre I.R. n° 2

M : 393,5

c) Acide chloro-1 naphtalène disulfonique-2,4

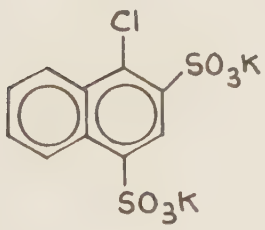
La diazotation de 0,1 mole (32,5 g) d'acide amino-1 naphtalène disulfonique -2,4 (monosel de sodium) et la réaction de Sandmeyer s'effectuent exactement comme on les a décrites lors de la préparation du chloro-1 naphtalène disulfonate de sodium-6,8 .

L'extraction de l'acide chloro-1 naphtalène disulfonique-2,4 se fait par passage au sel de benzidine, dont la décomposition par une solution de soude mènerait au chloro-1 naphtalène disulfonate de sodium, trop hygroscopique. Il est préférable de passer au sel de potassium qui, lui, est obtenu anhydre.

Pour celà, le sel de benzidine est décomposé par une solution de potasse à 10 %. Le filtrat obtenu après séparation de la benzidine est évaporé à sec, et le produit obtenu séché 48 heures à l'étuve à 100° C.

On obtient ainsi 32,1 g de chloro-1 naphtalène disulfonate de potassium ; le rendement est de 80,5 %.

Une fraction du produit est purifiée par 2 recristallisations dans l'eau, puis séchée 48 heures à 100° C sous vide potassique pour être analysée.



	C	H	S	Cl
calc. %	30,11	1,25	16,06	8,91
tr. %	29,4	1,3	15,8	8,5

$C_{10}H_5O_6S_2ClK_2$

Spectre I.R. n° 3

M : 398,5

Remarque : Le spectre I.R. présenté est celui du chloro-1 naphtalène disulfonate de sodium après séchage 48 heures à 100° C sous vide potassique.

2 - ACIDES BROMO NAPHTALENE DISULFONIQUES

a) Acide bromo-1 naphtalène disulfonique-5,8

La diazotation de 0,1 mole d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 est effectuée presque comme décrite en 1 - a) : il suffit de remplacer les 50 ml d'acide chlorhydrique 12 N par 100 ml d'acide bromhydrique à 47 %.

Réaction de Sandmeyer

Le sel de diazonium est ajouté par petites portions sous agitation dans un bécher contenant 250 ml d'eau, 80 ml d'acide bromhydrique à 47 % et 10 g de bromure cuivreux. L'agitation est maintenue 2 heures. Il convient surtout de ne pas chauffer en milieu acide pour éviter une désulfonation de l'acide bromo naphtalène disulfonique.

Obtention du bromo-1 naphtalène disulfonate de sodium-5,8

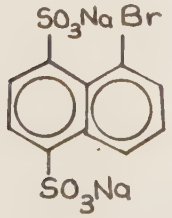
Par passage en milieu alcalin et filtration, on élimine le bromure cuivreux et l'hydroxyde de cuivre formé. On isole le bromo naphtalène disulfonate de sodium par concentration et précipitation (en milieu alcalin, on peut chauffer le produit sans risquer une désulfonation importante).

Rendement

Après séchage pendant 48 heures en étuve à 100° C, on obtient une masse de 21,0 g . Le rendement est de 49 %.

Purification et analyses

Une fraction du produit est recristallisée deux fois dans l'eau pour être analysée, puis séchée 48 heures à 100° C sous vide potassique.



, H_2O

	C	H	S	Br
calc. %	27,97	1,63	14,92	18,65
tr. %	27,85	1,85	14,3	18,9

$C_{10} H_5 O_6 S_2 Br Na_2 , H_2O$

Spectre I.R. n° 4

M : 429

b) Acide bromo-1 naphtalène disulfonique-6,8

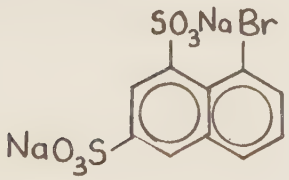
La diazotation de 0,1 mole d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-6,8 , la réaction de Sandmeyer et l'obtention du bromo naphtalène disulfonate de sodium-6,8 , se font selon le mode opératoire décrit en 2 - a). Toutefois, il n'y a aucun inconvénient à chauffer modérément le produit en milieu acide : on ne constate pas de désulfonation.

Rendement

La masse de produit obtenu est de 21,3 g . On obtient donc un rendement de 52 %.

Purification et analyses

La purification s'effectue par deux recristallisations dans l'éthanol à 80 %. Le produit est ensuite séché 48 heures à 100° C sous vide potassique.



	C	H	S	Br
calc. %	29,20	1,22	15,57	19,46
tr. %	29,1	1,25	15,4	19,2

$C_{10}H_5O_6S_2BrNa_2$

M : 411

Spectre I.R. n° 5

Remarque

Le spectre I.R. a été effectué 6 mois après l'analyse. Il semble indiquer que pendant ce temps, le produit a repris son eau de cristallisation, que le séchage sous vide à 100° C avait éliminée.

c) Acide bromo-1 naphtalène disulfonique-2,4

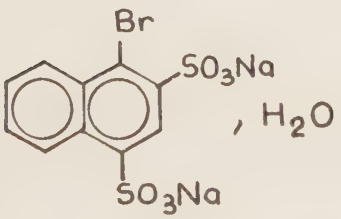
On opère la diazotation et la réaction de Sandmeyer comme déjà indiqué en 2 - a), à partir de 0,1 mole d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4 . Le bromo-1 naphtalène disulfonate de sodium-2,4 est extrait par formation du sel de benzidine, puis traitement de ce sel par une solution de soude diluée.

Rendement

On obtient 26,4 g de produit, soit un rendement de 61,5 %.

Purification et analyses

Ce sel est assez difficile à purifier. Dans l'eau, comme dans différents mélanges eau/alcool, il présente la particularité d'être presque aussi soluble à froid qu'à chaud. On opère sur une fraction du produit, une recristallisation dans l'éthanol à 60 %. Le produit est ensuite séché 48 heures à 100° C sous vide potassique.



	C	H	S	Br
calc. %	27,97	1,63	14,91	18,65
tr. %	27,6	1,8	14,6	18,2

$C_{10} H_5 O_6 S_2 Br Na_2 , H_2O$

Spectre I.R. n° 6

M : 429

3 - ACIDES IODO NAPHTALENE DISULFONIQUES

Les trois acides iodo naphtalène disulfoniques étudiés sont préparés et purifiés selon le même mode opératoire.

Le remplacement d'un groupement diazonium par un atome d'iode ne nécessite pas de catalyseur. On effectue la diazotation des acides amino naphtalène disulfoniques en présence d'acide iodhydrique : le sel de diazonium dès qu'il se forme, réagit sur l'acide iodhydrique présent.

Il serait peu recommandé d'effectuer l'opération entre 0 et 5° C ; la diazotation aurait bien lieu, mais la réaction de Sandmeyer serait très lente pour ces températures. On aurait donc, dans le mélange réactionnel, une importante masse de sel de diazonium non réagi en présence d'acide iodhydrique. En réchauffant à température ambiante pour provoquer la substitution du groupement $-N_2^+$, la totalité du sel de diazonium risquerait d'agir rapidement sur l'acide iodhydrique en donnant une réaction incontrôlable.

On opère donc à 20° C . La diazotation s'effectue et le sel de diazonium est consommé dès qu'il se forme.

Diazotation et réaction de Sandmeyer :

On empâte 0,1 mole d'acide amino naphtalène disulfonique correspondant au dérivé iodé à réaliser dans 300 ml d'eau. Le mélange est rendu alcalin sur papier jaune β par addition d'une solution de soude à 10 % . On ajoute 7,2 g de nitrite de sodium. On verse très lentement et sous violente agitation dans un bécher contenant 150 ml d'eau et 100 ml d'acide iodhydrique à 57 %.

Durant toute l'opération, on constate un dégagement de bulles d'azote. L'agitation est maintenue deux heures après la fin de l'addition. Le mélange est porté à 60° C pendant une heure (sauf lors de la préparation de l'acide iodo-1 naphtalène disulfonique-5,8 qui, dans ces conditions, subirait une désulfonation).

L'extraction des dérivés iodés est réalisée par passage à leurs sels de benzidine, ceux-ci étant ensuite décomposés par une

solution de soude diluée. Cette méthode présente l'inconvénient d'extraire non seulement les acides iodo naphtalène disulfoniques, mais aussi les acides hydroxy naphtalène disulfoniques formés partiellement par réaction parasite. Aussi est-il nécessaire de recristalliser le produit obtenu.

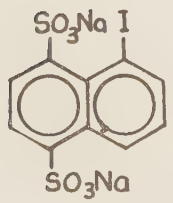
a) acide iodo-1 naphtalène disulfonique-5,8

Rendement

Après une recristallisation dans l'éthanol à 60 %, le produit ne contient plus d'hydroxy-1 naphtalène disulfonate de sodium-5,8 . Il est séché 48 heures à l'étuve. On en obtient 20,6 g . Rendement : 42,5 % .

Purification et analyses

Un échantillon est recristallisé deux fois dans l'éthanol à 60 %, puis séché 48 heures à 100° C sous vide potassique.



, 1,5 H_2O

	C	H	S	I
calc. %	24,74	1,65	13,20	26,19
tr. %	24,5	1,5	13,0	26,4

$C_{10}H_5O_6S_2INa_2$, $1,5H_2O$

Spectre I.R. n° 7

M : 485

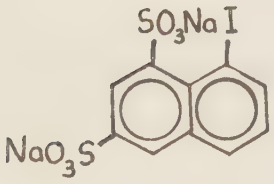
b) acide iodo-1 naphtalène disulfonique-6,8

Rendement

La masse de produit obtenue après recristallisation dans l'eau est de 23,4 g . Rendement : 48,5 % .

Purification et analyses :

Un échantillon est recristallisé deux fois dans l'eau, puis séché 48 heures à 100° C sous vide potassique.



, 1,5 H_2O

	C	H	S	I
calc. %	24,74	1,65	13,20	26,19
tr. %	25,1	1,7	13,4	25,8

$C_{10}H_5O_6S_2INa_2$, 1,5 H_2O Spectre I.R. n° 8

M : 485

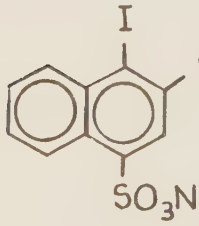
c) Acide iodo-1 naphtalène disulfonique-2,4

Rendement

La masse de produit obtenue après recristallisation dans l'eau est de 27,8 g .
Rendement : 57,5 % .

Purification et analyses

On opère sur un échantillon deux recristallisations dans l'eau. Séchage 48 heures sous vide potassique à 100° C .



, 1,5 H_2O

	C	H	S	I
calc. %	24,74	1,65	13,20	26,19
tr. %	24,7	1,8	12,9	25,4

$C_{10}H_5O_6S_2INa_2$, 1,5 H_2O Spectre I.R. n° 9

M : 485

B - DICHLORURES DES ACIDES HALOGENO NAPHTALENE DISULFONIQUES

Tous ces chlorures sont préparés de façon analogue : 10,0 g d'halogéno naphtalène disulfonate de sodium (ou de potassium) sont broyés finement dans un mortier avec environ 50 g de pentachlorure de phosphore.

L'ensemble est versé dans un erlen de 250 ml , puis on ajoute 10 ml d'oxychlorure de phosphore et on homogénéise. L'erlen est surmonté d'un bouchon muni d'un tube à dégagement rempli de chlorure de calcium, puis porté à température désirée pendant le temps voulu.

Après retour à la température ordinaire, le mélange est coulé lentement dans 1 000 g de glace pilée maintenue sous vive agitation. Le pentachlorure et l'oxychlorure de phosphore sont hydrolysés ; le dichlorure de l'acide halogéno naphtalène disulfonique précipite. Après trois heures d'agitation, il est filtré sur büchner, rincé par de l'eau distillée froide jusqu'à disparition des ions Cl^- dans les eaux de rinçage, essoré, finement divisé dans une capsule en porcelaine et séché jusqu'à poids constant sous vide potassique, à température ordinaire et à l'abri de la lumière.

La masse de produit brut sert au calcul du rendement de la réaction.

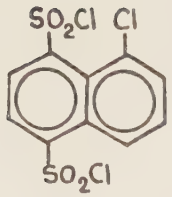
L'ensemble du dichlorure est recristallisé ensuite dans l'acide acétique pour être enfin condensé avec des amines.

Une fraction du dichlorure brut subit même deux recristallisations dans l'acide acétique en vue des analyses, puis un séchage à 100° C sous vide potassique pendant 3 jours.

1 - DICHLORURES DE CHLORO NAPHTALENE DISULFONYLE

a) Dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-5,8

Température de réaction	:	90° C
Temps de chauffage	:	2 Heures
Masse de dichlorure brut	:	7,75 g
Rendement de réaction	:	83 %



	C	H	S
calc. %	33,38	1,39	17,80
tr. %	33,5	1,5	17,6

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_3$

M : 359,5

Cristaux jaune pâle. F = 136° C

Spectre I.R. n° 10

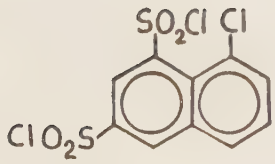
b) <u>Dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-6,8</u>

Température de réaction : 90° C

Temps de chauffage : 2 heures

Masse de dichlorure brut : 7,02 g

Rendement de la réaction : 76,5 %



	C	H	S
calc. %	33,38	1,39	17,80
tr. %	33,05	1,7	17,5

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_3$

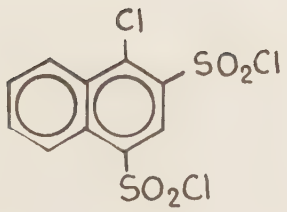
M : 359,5

Cristaux jaune clair. F = 141° C

Spectre I.R. n° 11

c) Dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-2,4

Température de réaction	:	90° C
Temps de chauffage	:	2 heures
Masse de dichlorure brut	:	8,32 g
Rendement de la réaction	:	92 %



	C	H	S
calc. %	33,38	1,39	17,80
tr. %	33,3	1,6	17,7

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_3$

M : 359,5

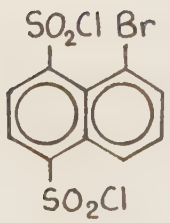
Cristaux blancs. F = 147° C

Spectre I.R. n° 12

2 - DICHLORURES DE BROMO NAPHTALENE DISULFONYLE

a) Dichlorure de bromo-1 naphtalène disulfonyle-5,8

Température de réaction	:	40° C
Temps de chauffage	:	3 heures
Masse de dichlorure brut	:	6,84 g
Rendement de la réaction	:	73 %



	C	H	S
calc. %	29,70	1,24	15,84
tr. %	29,7	1,7	15,4

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_2Br$

M : 404

Cristaux jaunes. F = 162° C

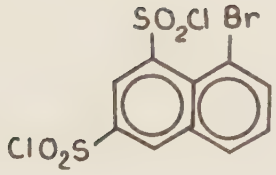
Spectre I.R. n° 13

b) Dichlorure de bromo-1 naphtalène disulfonyle-6,8

On chauffe le mélange à 80° C pendant 10 minutes, puis on poursuit pendant 4 heures à 50° C .

Masse de dichlorure brut : 7,76 g

Rendement de la réaction : 79 %



	C	H	S
calc. %	29,70	1,24	15,84
tr. %	29,9	1,3	15,6

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_2Br$

M : 404

Cristaux jaunes. F = 145° C

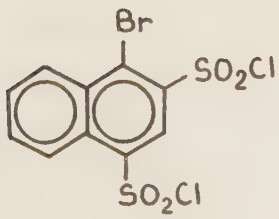
Spectre I.R. n° 14

c) Dichlorure de bromo-1 naphtalène disulfonyle-2,4

On chauffe le mélange à 80° C pendant 15 minutes, puis on poursuit pendant 4 heures à 50° C .

Masse de dichlorure brut : 7,80 g

Rendement de la réaction : 83 %



	C	H	S
calc. %	29,70	1,24	15,84
tr. %	30,15	1,5	15,7

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_2Br$

M : 404

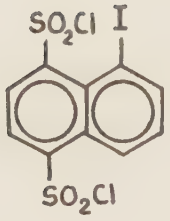
Cristaux blancs. F = 178° C

Spectre I.R. n° 15

3 - DICHLORURES D'IODO NAPHTALENE DISULFONYLE

a) Dichlorure d'iodo-1 naphtalène disulfonyle-5,8

Température de réaction : 20° C
Temps de réaction : 24 heures
Masse de dichlorure brut : 7,16 g
Rendement de la réaction : 77 %



	C	H	S
calc. %	26,61	1,11	14,19
tr. %	26,6	1,6	13,8

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_2I$

M : 451

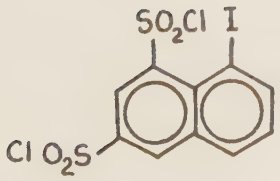
Cristaux jaunes . F = 160° C

Spectre I.R. n° 16

b) Dichlorure d'iodo-1 naphtalène disulfonyle-6,8

On chauffe le mélange à 70° C pendant 10 minutes, laisse ensuite reposer l'ensemble 24 heures à température ordinaire.

Masse de dichlorure brut : 7,71 g
Rendement de la réaction : 83 %



	C	H	S
calc. %	26,61	1,11	14,19
tr. %	26,9	1,1	14,0

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_2I$

M : 451

Cristaux jaunes. F = 134° C

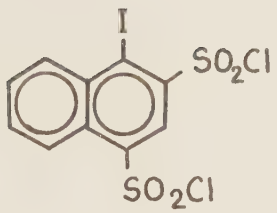
Spectre I.R. n° 17

c) Dichlorure d'iodo-1 naphtalène disulfonyle-2,4

On chauffe le mélange à 70° C pendant 10 minutes, laisse ensuite reposer 24 heures à température ambiante.

Masse de dichlorure brut : 7,53 g

Rendement de la réaction : 81 %



	C	H	S
calc. %	26,61	1,11	14,19
tr. %	26,8	1,3	14,3

$C_{10}H_5O_4S_2Cl_2I$

M : 451

Cristaux blancs. F = 207° C

Spectre I.R. n° 18

C - CONDENSATION DES DICHLORURES D'HALOGENO NAPHTALENE DISULFONYLE AVEC DES AMINES

1 - CONDENSATIONS NORMALES

Mode expérimental

On ajoute lentement et en homogénéisant 1 g de dichlorure à 10 g d'amine. Pour les condensations effectuées avec les dichlorures d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-5,8 et -6,8 , on porte ensuite le mélange à 90° C pendant une demi-heure.

Pour les condensations effectuées avec les dichlorures d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-2,4 , on ne chauffe pas pour éviter la substitution de l'halogène placé sur le sommet 1 du naphtalène : on agite deux heures à température ordinaire.

Le mélange est ensuite coulé lentement, sous agitation, dans 200 ml d'une solution normale d'acide chlorhydrique. L'amine en excès passe en solution sous forme de chlorhydrate. Le dérivé de condensation, insoluble, précipite. L'agitation est maintenue 2 heures.

Le produit est filtré sur büchner, rincé à l'eau distillée jusqu'à absence d'ions Cl^- dans les eaux de rinçage, séché 24 heures à l'étuve à 105° C .

On effectue deux recristallisations dans l'éthanol, la première étant associée à un traitement au noir de carbone. Dans certains cas, peu fréquents, trois recristallisations ont été nécessaires pour obtenir un point de fusion constant.

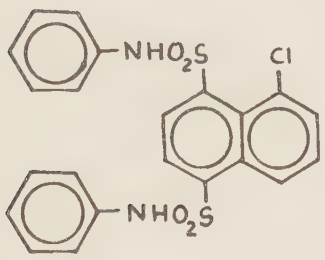
Le dérivé est séché pendant 3 jours à 78° C sous vide potassique.

Pour une même amine, nous étudions successivement les produits obtenus par condensation avec les dichlorures d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-5,8 , disulfonyle-6,8 et disulfonyle-2,4 .

a) Condensation des dichlorures de chloro naphtalène disulfonyle

Avec l'aniline : $C_{22}H_{17}N_2O_4S_2Cl$ M : 472,5

Chloro-1 disulfonephénylamido-5,8 naphtalène

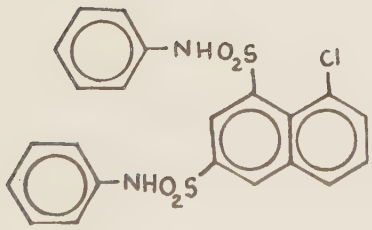


Cristaux blancs

F = 206° C

	C	H	N
calc. %	55,87	3,60	5,92
tr. %	56,1	3,45	5,4

Chloro-1 disulfonephénylamido-6,8 naphtalène

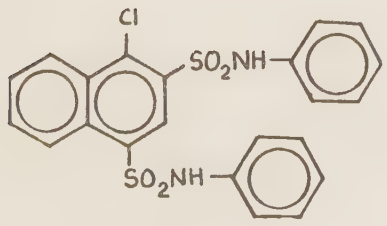


Cristaux blancs

F = 224° C

	C	H	N
calc. %	55,87	3,60	5,92
tr. %	56,0	3,7	5,5

Chloro-1 disulfonephénylamido-2,4 naphtalène



Cristaux blancs

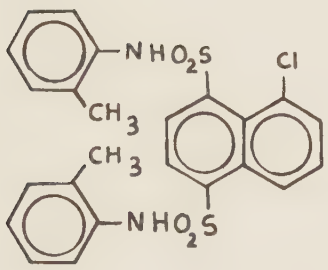
F = 232° C

	C	H	N
calc. %	55,87	3,60	5,92
tr. %	55,9	3,7	5,9

Spectre I.R. n° 19

Avec l'o-toluidine : $C_{24}H_{21}N_2O_4S_2Cl$ M : 500,5

Chloro-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-5,8 naphtalène

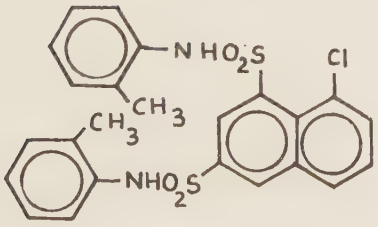


Cristaux blancs

F = 180° C

	C	H	N
calc. %	57,74	4,20	5,59
tr. %	57,8	4,2	5,2

Chloro-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-6,8 naphtalène

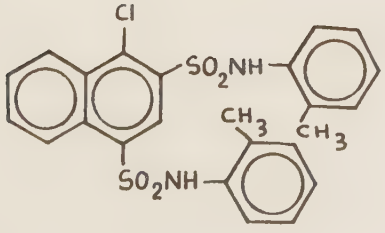


Cristaux blancs

F = 213° C

	C	H	N
calc. %	57,74	4,20	5,59
tr. %	57,6	4,4	5,5

Chloro-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-2,4 naphtalène



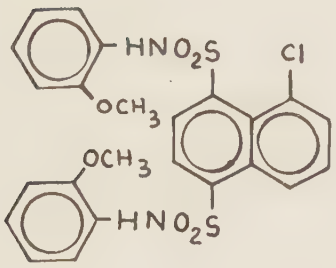
Cristaux blancs

F = 213° C

	C	H	N
calc. %	57,74	4,20	5,59
tr. %	57,5	4,4	5,3

Avec l'o-anisidine : $C_{24}H_{21}N_2O_6S_2Cl$ M : 532,5

Chloro-1 disulfone (méthoxy-2' phénylamido)-5,8 naphtalène

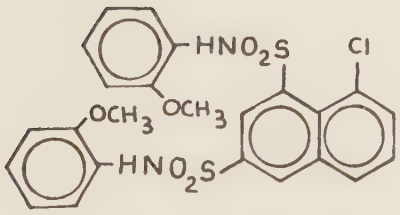


Cristaux blancs

F = 173° C

	C	H	N
calc. %	54,08	3,94	5,26
tr. %	54,0	4,15	5,1

Chloro-1 disulfone (méthoxy-2' phénylamido)-6,8 naphtalène

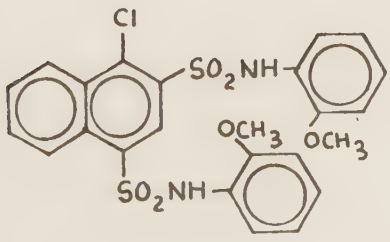


Cristaux blancs

F = 175° C

	C	H	N
calc. %	54,08	3,94	5,26
tr. %	54,1	4,0	5,1

Chloro-1 disulfone (méthoxy-2' phénylamido)-2,4 naphtalène



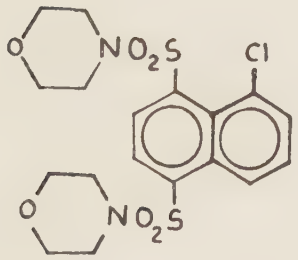
Cristaux blancs

F = 206° C

	C	H	N
calc. %	54,08	3,94	5,26
tr. %	54,1	4,0	5,0

Avec la morpholine : $C_{18}H_{21}N_2O_6S_2Cl$ M : 460,5

Chloro-1 disulfonemorpholino-5,8 naphtalène

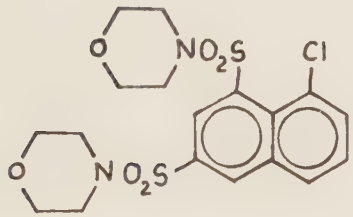


Cristaux blancs

F = 262° C

	C	H	N
calc. %	46,91	4,56	6,08
tr. %	46,8	4,7	6,1

Chloro-1 disulfonemorpholino-6,8 naphtalène

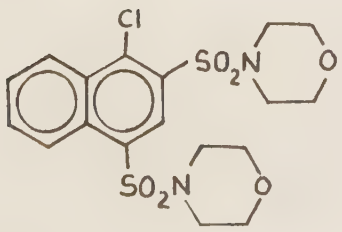


Cristaux blancs

F = 241° C

	C	H	N
calc. %	46,91	4,56	6,08
tr. %	47,3	4,6	5,9

Chloro-1 disulfonemorpholino-2,4 naphtalène



Cristaux blancs

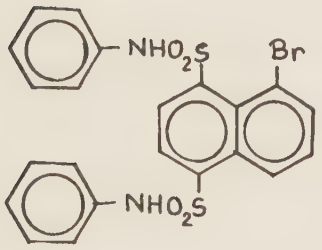
F = 193° C

	C	H	N
calc. %	46,91	4,56	6,08
tr. %	46,9	4,5	6,0

b) Condensation des dichlorures de bromo naphtalène disulfonyle

Avec l'aniline : $C_{22}H_{17}N_2O_4S_2Br$ M : 517

Bromo-1 disulfonephénylamido-5,8 naphtalène

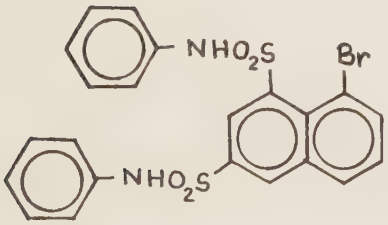


Cristaux beiges

F = 202° C

	C	H	N
calc. %	51,06	3,29	5,42
tr. %	51,2	3,4	5,3

Bromo-1 disulfonephénylamido-6,8 naphtalène

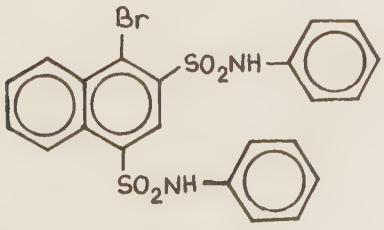


Cristaux beiges

F = 212° C

	C	H	N
calc. %	51,06	3,29	5,42
tr. %	51,3	3,3	5,2

Bromo-1 disulfonephénylamido-2,4 naphtalène



Cristaux blancs

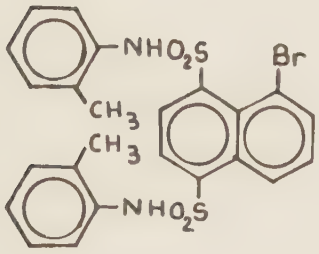
F = 244° C

	C	H	N
calc. %	51,06	3,29	5,42
tr. %	51,5	3,45	5,3

Spectre I.R. n° 20

Avec l'o-toluidine : $C_{24}H_{21}N_2O_4S_2Br$ M : 545

Bromo-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-5,8 naphtalène

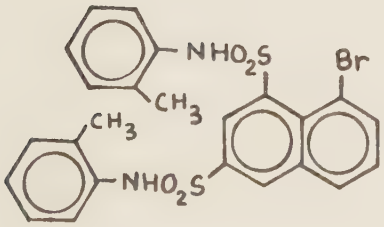


Cristaux beiges

F = 194° C

	C	H	N
calc. %	52,84	3,85	5,14
tr. %	53,0	4,1	5,0

Bromo-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-6,8 naphtalène

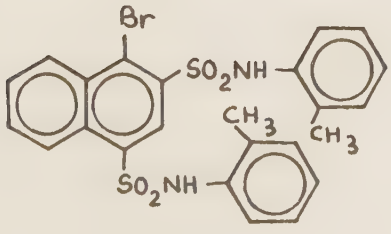


Cristaux blancs

F = 196° C

	C	H	N
calc. %	52,84	3,85	5,14
tr. %	53,0	4,0	5,3

Bromo-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-2,4 naphtalène



Cristaux blancs

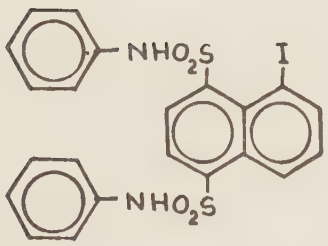
F = 219° C

	C	H	N
calc. %	52,84	3,85	5,14
tr. %	53,2	4,2	4,75

c) Condensation des dichlorures d'iodo naphtalène disulfonyle

Avec l'aniline : $C_{22}H_{17}N_2O_4S_2I$ M : 564

Iodo-1 disulfonephénylamido-5,8 naphtalène

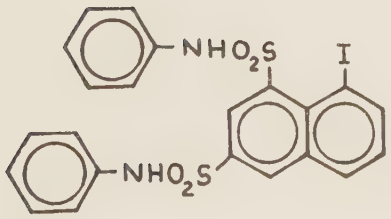


Cristaux brun clair

F = 197° C

	C	H	N
calc. %	46,81	3,01	4,96
tr. %	46,8	2,9	4,6

Iodo-1 disulfonephénylamido-6,8 naphtalène

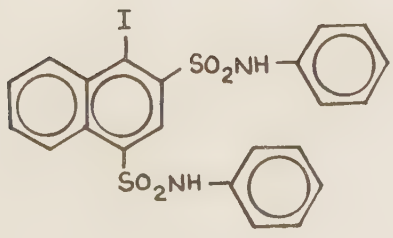


Cristaux beiges

F = 208° C

	C	H	N
calc. %	46,81	3,01	4,96
tr. %	46,6	3,4	4,9

Iodo-1 disulfonephénylamido-2,4 naphtalène



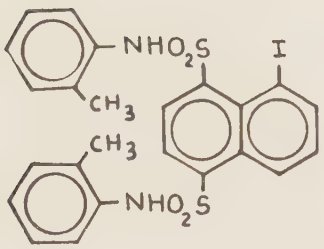
Cristaux blancs

F = 224° C

	C	H	N
calc. %	46,81	3,01	4,96
tr. %	47,1	2,7	4,6

Avec l'o-toluidine : $C_{24}H_{21}N_2O_4S_2I$ M : 592

Iodo-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-5,8 naphtalène

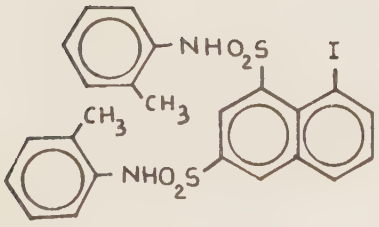


Cristaux beiges

F = 218° C

	C	H	N
calc. %	48,65	3,55	4,73
tr. %	48,95	3,3	5,0

Iodo-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-6,8 naphtalène

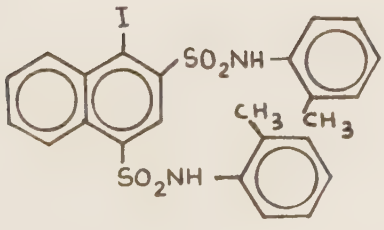


Cristaux beiges

F = 192° C

	C	H	N
calc. %	48,65	3,55	4,73
tr. %	48,6	3,5	5,1

Iodo-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-2,4 naphtalène



Cristaux blancs

F = 203° C

	C	H	N
calc. %	48,65	3,55	4,73
tr. %	48,5	3,7	4,9

2 - CAS PARTICULIER DES DICHLORURES D'HALOGENO-1 NAPHTALENE DISULFONYLE-2,4 :

TRICONDENSATIONS

Par action des amines sur les dichlorures d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-2,4 , on peut obtenir des dérivés tricondensés, l'atome d'halogène en 1 étant susceptible d'être remplacé par un groupe -NHAr ou $-N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$

Pour le dichlorure de chloro-1 naphtalène disulfonyle-2,4 , cette réaction de substitution commence dès 100° C avec les arylamines, et dès 50° C avec la morpholine ou la pipéridine.
Afin d'éviter l'obtention d'un mélange de dérivés di et tricondensés, on opère la tricondensation par ébullition prolongée dans un grand excès d'amine.

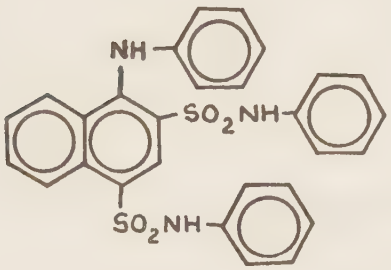
Mode expérimental :

On ajoute lentement et en homogénéisant 1 g de dichlorure à 15 g d'amine. Le mélange est porté une heure à l'ébullition, refroidi à température ordinaire, coulé lentement sous agitation, dans 300 ml d'une solution normale d'acide chlorhydrique. Le dérivé tricondensé précipite.
Il est filtré, rincé à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions Cl^- dans les eaux de rinçage, essoré, séché 24 heures à l'étuve à 105° C .
On effectue deux recristallisations dans l'éthanol, la première étant associée à un traitement au noir de carbone.
Le produit ainsi obtenu est séché pendant trois jours sous vide potassique à 78° C .

Les dérivés tricondensés se présentent sous forme de cristaux jaunes. Ils sont moins solubles à chaud dans l'acide acétique ou l'éthanol que les dérivés dicondensés correspondants.

Nous présentons ici les composés obtenus par action d'un dichlorure d'halogéno-1 naphtalène disulfonyle-2,4 , successivement sur l'aniline, l'o-toluidine et la morpholine.

Phénylamino-1 disulfonephénylamido-2,4 naphtalène



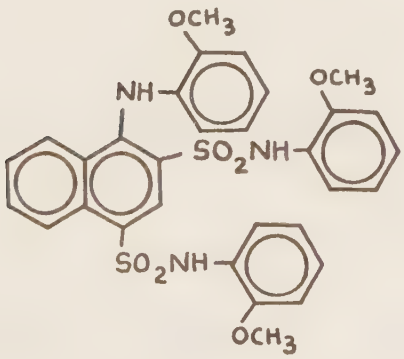
$C_{28}H_{23}N_3O_4S_2$ M = 529

Cristaux jaunes F = 210° C

	C	H	N
calc. %	63,52	4,35	7,94
tr. %	63,4	4,6	7,65

Spectre I.R. n° 21

(Méthoxy-2' phénylamino)-1 disulfone (méthoxy-2'phénylamido)-2,4 naphtalène

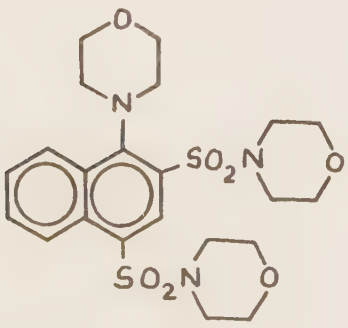


$C_{31}H_{29}N_3O_6S_2$ M = 603

Cristaux jaunes F = 185° C

	C	H	N
calc. %	61,69	4,81	6,97
tr. %	62,1	4,9	6,8

Morpholino-1 disulfonemorpholino-2,4 naphtalène



$C_{22}H_{29}N_3O_7S_2$ M = 511

Cristaux jaunes F = 233° C

	C	H	N
calc. %	51,66	5,68	8,22
tr. %	51,5	5,7	9,0

CHAPITRE III

Préparation des acides cyano naphtalène disulfoniques et de leurs dérivés

A - ACIDES CYANO NAPHTALENE DISULFONIQUES

Les acides cyano naphtalène disulfoniques sont préparés à partir des acides amino naphtalène disulfoniques par diazotation, puis cyanuration.

Les sels de diazonium des acides amino-1 naphtalène disulfoniques-5,8 , -6,8 , -2,4 sont obtenus comme on l'a décrit lors de la préparation des acides chloro naphtalène disulfoniques (chapitre II, A, 1). Ils sont de plus, rincés soigneusement par 50 ml d'eau glacée saturée de chlorure de sodium, puis essorés.

La substitution du groupe $-N_2^+$ par le groupe -CN s'effectue par réaction de Sandmeyer. Pour celà, il est nécessaire de préparer juste avant l'expérience une solution de cyanure double de sodium et de cuivre : le cyanure double du commerce risquerait en effet de conduire à des produits goudronneux et non recristallisables.

On ajoute donc lentement du cyanure de sodium dans une solution aqueuse de chlorure cuivrique. On constate successivement l'apparition d'un précipité brun de cyanure cuivrique (a) qui vire au vert, se transformant en cuprocyanure (b) tandis que se dégage le cyanogène. Du cyanure cuivreux, blanc, apparaît (c). Le précipité est solubilisé par addition de cyanure de sodium, en formant le cyanure double de sodium et de cuivre (d)

(a) $CuCl_2 + 2\ NaCN \longrightarrow Cu(CN)_2\downarrow + 2\ NaCl$

(b) $Cu(CN)_2\downarrow + 2\ NaCN + CuCl_2 \longrightarrow Cu\left[Cu(CN)_2\right] + 2\ NaCl + \uparrow(CN)_2$

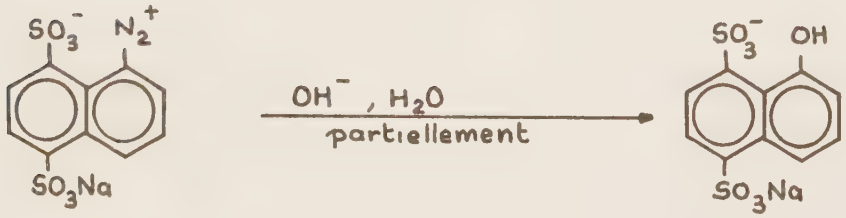
(c) $Cu\left[Cu\ (CN)_2\right] \longrightarrow 2\ CuCN\downarrow$

(d) $CuCN\downarrow + 3\ NaCN \longrightarrow Na_3\left[Cu\ (CN)_4\right]$

1 - PREPARATION DE L'ACIDE CYANO-1 NAPHTALENE DISULFONIQUE-5,8

Réaction de Sandmeyer

On diazote 0,100 mole d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-5,8 .
On prépare également la solution aqueuse de cyanure double de sodium et de cuivre. Dans 300 ml d'eau distillée maintenue à 40° C sont dissous 15 g de $CuCl_2$, 2 H_2O , puis on ajoute, par petites portions, du cyanure de sodium. Un précipité apparaît dont la couleur évolue du brun au vert, puis au blanc. L'addition de cyanure est continuée jusqu'à disparition totale du précipité (il faut environ 17 g de cyanure). La solution ainsi obtenue est brunâtre. On porte sa température à 60° C .
Le sel de diazonium est introduit lentement, sous agitation ; un violent dégagement d'azote apparaît. La liqueur prend une teinte rouge intense. Il est probable qu'en milieu légèrement basique, le groupement $-N_2^+$ est partiellement substitué par le groupe -OH ,



et que le sel de diazonium présent copule avec le dérivé hydroxylé en donnant un colorant rouge. Agitation et chauffage sont maintenus une demi-heure après la fin de l'addition. On laisse revenir à température ordinaire, puis acidifie jusqu'à pH 3-4 par de l'acide chlorhydrique. Le cyanure cuivreux qui précipite en milieu acide, est filtré.

Obtention du cyano-1 naphtalène disulfonate de potassium

On extrait l'acide cyano-1 naphtalène disulfonique-5,8 par passage à son sel de benzidine. Une solution de 30 g de chlorhydrate de benzidine dans 400 ml d'eau tiède additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique

12 N est versée sur le filtrat. Après agitation et cristallisation, on laisse reposer 4 heures.

Le sel de benzidine, filtré et rincé à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions Cl^- , est empâté dans 300 ml d'eau et décomposé par une solution de potasse 10% . La benzidine formée est filtrée, et le filtrat évaporé à sec. On obtient ainsi le cyano-1 naphtalène disulfonate de potassium -5,8 (le disel de sodium correspondant est en effet trop hygroscopique).

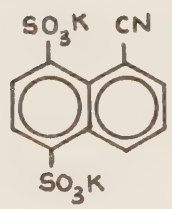
Rendement

Masse de cyano-1 naphtalène disulfonate de K : 22,6 g

Rendement : 58 %

Purification et analyses :

Une fraction du produit est recristallisée deux fois dans l'eau pour les analyses, puis séchée 48 heures à 100° C sous vide potassique.



$C_{11}H_5NO_6S_2K_2$

M: 389

	C	H	N
calc. %	33,93	1,28	3,59
tr. %	34,0	1,4	3,4

Cristaux blancs.

Spectre I.R. n° 22

2 - PREPARATION DE L'ACIDE CYANO-1 NAPHTALENE DISULFONIQUE-6,8

Réaction de Sandmeyer :

On diazote 0,100 mole d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-6,8 . La solution aqueuse de cyanure double de sodium et de cuivre est préparée sensiblement comme précédemment, avec :

600 ml d'eau

15 g de $CuCl_2$, 2 H_2O

17 g de Na CN

Elle est portée à 60° C . On y introduit lentement et sous agitation le sel de diazonium. L'agitation est ensuite poursuivie une demi-heure, puis la liqueur est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 3-4 . Le cyanure cuivreux qui a précipité, est filtré à chaud (l'acide cyano-1 naphtalène disulfonique-6,8 est assez peu soluble à froid en milieu acide).

Obtention du cyano-1 naphtalène disulfonate de sodium-6,8 :

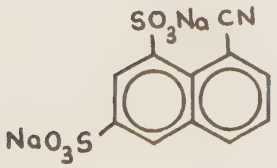
Le filtrat est alcalinisé par de la soude 10% jusqu'à pH 8 (virage sur papier indicateur au jaune β) et mis à évaporer jusqu'à début de cristallisation. On laisse alors refroidir et cristalliser 24 heures.
Le précipité est filtré sur büchner, essoré, rincé avec 100 ml d'éthanol, séché 3 jours à l'étuve à 105° C .

Rendement :

On obtient 27,1 g de cyano-1 naphtalène disulfonate de sodium-6,8 .
Rendement = 66 %

Purification et analyses :

Un échantillon est recristallisé deux fois dans de l'éthanol à 70 % , puis séché 3 jours sous vide potassique, à 100° C .



, 3 H_2O

	C	H	N
calc. %	32,12	2,68	3,41
tr. %	32,4	2,7	3,1

$C_{11}H_5NO_6S_2Na_2$, 3 H_2O

M : 411

Cristaux blancs.

Spectre I.R. n° 23

3 - PREPARATION DE L'ACIDE CYANO-1 NAPHTALENE DISULFONIQUE-2,4

Réaction de Sandmeyer :

On diazote 0,100 mole d'acide amino-1 naphtalène disulfonique-2,4 .
La solution aqueuse de cyanure double de sodium et de cuivre est préparée avec

400 ml d'eau
15 g de $CuCl_2$, 2 H_2O
17 g de NaCN

Elle est portée à 60° C . On introduit lentement et sous agitation le sel de diazonium. L'agitation est maintenue ensuite une demi-heure ; après refroidissement à 20° C , on acidifie avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 3-4 . Le cyanure cuivreux est filtré.

Obtention du cyano-1 naphtalène disulfonate de potassium-2,4 :

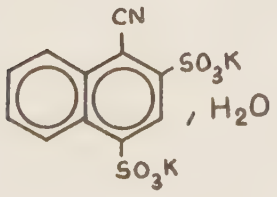
L'acide cyano-1 naphtalène disulfonique-2,4 est extrait par passage à son sel de benzidine qu'on réempâte dans 400 ml d'eau et traite avec une solution de potasse à 10 % . Après filtration de la benzidine et évaporation à sec du filtrat, on obtient le cyano-1 naphtalène disulfonate de potassium-2,4 (le sel de sodium correspondant, trop hygroscopique n'est utilisé que pour le tracé du spectre I. R.)

Rendement :

La masse de produit brut est de 32,7 g . Rendement = 80,5 % .

Purification et analyses :

Un échantillon est recristallisé deux fois dans l'eau et séché 3 jours à 100° C sous vide potassique.



$C_{11}H_5NO_6S_2K_2$, H_2O

M : 407

	C	H	N
calc. %	32,43	1,72	3,44
tr. %	32,2	2,1	3,1

Cristaux blancs.
Spectre I.R. n° 24, effectué sur le cyano-1 naphtalène disulfonate de sodium-2,4 , préalablement séché 3 jours à 100° C sous vide potassique.

B - ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE

On prépare les dichlorures de cyano naphtalène disulfonyle par action du mélange PCl_5 / $POCl_3$ sur les cyano naphtalène disulfonates. Le pentachlorure de phosphore utilisé seul conduit à des rendements faibles et les produits ainsi réalisés sont difficilement recristallisables. Ce fait a d'ailleurs déjà été constaté au laboratoire (bibl. 5 et 14)

Si la réaction de chloruration commence dès 60° C pour les acides cyano-1 naphtalène disulfoniques-6,8 et -2,4 , il n'en est pas de même pour l'acide cyano-1 naphtalène disulfonique-5,8 , qui reste pratiquement inattaqué au-dessous de 110° C . Pour des températures supérieures, le groupe $-SO_2Cl$ en 5 est remplacé par un atome de chlore. Nous n'avons jamais pû isoler le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-5,8 .

1 - PREPARATION DU CHLORURE DE CYANO-1 CHLORO-5 NAPHTALENE SULFONYLE-8

De nombreux essais ont montré que la réaction devait être effectuée entre 120° C et 135° C : au-dessous de 120° C , la chloruration est trop lente, au-dessus de 135° C, le produit devient goudronneux.
10,0 g de cyano-1 naphtalène disulfonate de potassium-5,8 sont intimement broyés dans un mortier avec 50 g de pentachlorure de phosphore : cette poudre est introduite dans un ballon rôdé à une tubulure, surmonté d'un réfrigérant à reflux équipé d'un tube desséchant à $CaCl_2$. On ajoute 10 ml d'oxychlorure de phosphore.

Le ballon est chauffé au bain d'huile à 130° C pendant 5 heures, puis abandonné au refroidissement 24 heures. Son contenu est alors coulé lentement et sous violente agitation dans 1 000 g de glace pilée. On maintient l'agitation 3 heures.

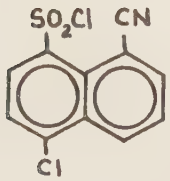
Le chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 est filtré, lavé à l'eau distillée glacée jusqu'à disparition des ions Cl^- dans les eaux de rinçage, essoré, séché 4 jours à température ordinaire, sous vide potassique et à l'abri de la lumière.

Rendement :

La masse de produit brut est de 5,72 g . Rendement = 78 % .

Purification et analyses :

Un échantillon de chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 est recristallisé deux fois dans l'acide acétique, puis séché 3 jours à 100° C sous vide potassique, à l'abri de la lumière.



	C	H	N
calc. %	46,15	1,75	4,90
tr. %	46,0	2,0	5,1

$C_{11}H_5NO_2SCl_2$

M: 286

Cristaux bruns. F = 208° C

Spectre I.R. n° 25

2 - PREPARATION DU DICHLORURE DE CYANO-1 NAPHTALENE DISULFONYLE-6,8

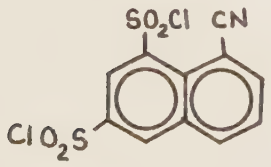
On broie intimement dans un mortier 10,0 g de cyano-1 naphtalène disulfonate de sodium-6,8 avec 50 g de pentachlorure de phosphore. Cette poudre est introduite avec 20 ml d'oxychlorure de phosphore dans un erlen de 250 ml surmonté d'un tube desséchant à $CaCl_2$.
Après homogénéisation, on porte l'ensemble 3 heures à 90° C , puis laisse refroidir jusqu'à 20° C .
Le contenu de l'erlen est coulé lentement dans 1 000 g de glace pilée, tout en agitant énergiquement. L'agitation est poursuivie pendant 2 heures. On filtre et lave abondamment à l'eau distillée glacée. Le produit obtenu est séché 3 jours sous vide potassique à température ambiante.

Rendement :

La masse de dichlorure brut est de 5,82 g . Rendement = 68,5 % .

Purification et analyses :

Après 2 recristallisations dans l'acide acétique, le dichlorure est séché 3 jours à 100° C sous vide potassique.



	C	H	N
calc. %	37,71	1,42	4,00
tr. %	37,6	1,6	3,9

$C_{11}H_5NO_4S_2Cl_2$

M: 350

Cristaux jaunes. F = 166° C

Spectre I.R. n° 26

3 - PREPARATION DU DICHLORURE DE CYANO-1 NAPHTALENE DISULFONYLE-2,4

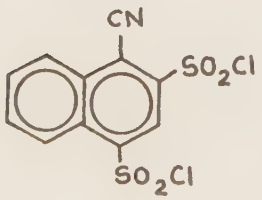
On broie intimement dans un mortier 10,0 g de cyano-1 naphtalène disulfonate de potassium-2,4 avec 50 g de pentachlorure de phosphore. Le mélange est introduit avec 20 ml d'oxychlorure de phosphore dans un erlen de 250 ml surmonté d'un tube desséchant à $CaCl_2$.
Après homogénéisation, l'ensemble est porté 2 heures à 90° C , puis laissé reposer 3 heures.
Le contenu de l'erlen est coulé lentement dans 1 000 g de glace pilée, sous agitation énergique qui est ensuite maintenue 3 heures.
Le dichlorure est filtré, rincé abondamment à l'eau distillée glacée, séché 3 jours sous vide potassique à température ambiante.

Rendement :

La masse de produit brut est de 6,75 g . Rendement = 78,5 % .

Purification et analyses :

Après deux recristallisations dans l'acide acétique, le dichlorure est séché 3 jours à 100° C sous vide potassique.



	C	H	N
calc. %	37,71	1,42	4,00
tr. %	37,6	1,6	4,0

$C_{11} H_5 N O_4 S_2 Cl_2$

M : 350

Cristaux blancs. F = 170° C

Spectre I.R. n° 27

C - CONDENSATION DES CHLORURES D'ACIDE AVEC DES AMINES

Ces condensations s'effectuent dans un grand excès d'amine, en présence ou non de solvant (pyridine) et d'eau.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est coulé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, qui permet la séparation du dérivé de condensation insoluble des impuretés (amine en excès, chlorhydrate d'amine, pyridine) solubilisées en milieu acide.

Généralement les produits obtenus sont amorphes, et se présentent sous forme de gommes plus ou moins fermes, dont on doit provoquer la cristallisation. Il faut alors :

- Isoler la gomme de la solution aqueuse surnageante,
- La plonger dans une solution à 1% d'acide chlorhydrique, et la malaxer pendant environ une demi-heure avec un agitateur en verre,
- Porter l'ensemble à 80-90° C et laisser revenir à température ambiante. Recommencer plusieurs fois si l'on ne constate pas de cristallisation.
- Chauffer à 80-90° C puis refroidir brusquement à 0° C . Reproduire souvent cette opération, en pétrissant la gomme avec l'agitateur en verre, que l'on frotte le long des parois du bécher,
- En cas d'échec, isoler à nouveau le dérivé et le plonger dans 100 ml d'une solution aqueuse à 3 % d'acide acétique. Porter 5 minutes à l'ébullition et abandonner à la cristallisation. Répéter l'opération plusieurs fois par jour, pendant une semaine. Très souvent, le produit finit par cristalliser. Il est probable que l'acide acétique présent agit comme solvant, et que la fraction infime de dérivé solubilisé à chaud précipite par refroidissement et amorce la cristallisation de l'ensemble de la masse amorphe.
- Si le résultat est encore négatif, isoler la gomme, la dissoudre à chaud dans un solvant approprié et refroidir lentement en amorçant avec un agitateur frotté le long des parois du récipient, ou avec des cristaux de produits similaires.

1 - CAS DES DERIVES DES CHLORURES DE CYANO-1 NAPHTALENE SULFONYLE-8

Les études ont porté sur la condensation des :

- chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8
- dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8

avec l'aniline, l'o-toluidine, l'o-anisidine (arylamines primaires) et la morpholine (amine secondaire).

Afin d'éviter la formation de produits gommeux, il est indispensable d'utiliser des chlorures d'acide recristallisés et des amines fraîchement distillées.

a) Condensation d'arylamines primaires en l'absence d'eau :

Mode opératoire :

Dans un erlen de 50 ml, on verse l'amine fraîchement distillée et préalablement conservée sur de la potasse caustique, à l'abri de l'humidité.

Le chlorure d'acide recristallisé est introduit lentement et sous agitation. Le récipient est surmonté d'un tube desséchant à potasse caustique et chauffé au bain d'huile. Après refroidissement, le mélange réactionnel est coulé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

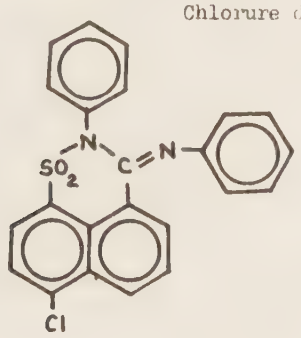
Le dérivé est recristallisé deux fois dans l'éthanol et séché trois jours à 78° C sous vide potassique.

Condensation avec l'aniline

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 phényl-2 phénylimino-3 chloro-7 naphto (-1,8-de) thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Aniline 10 g

Chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 : 0,54 g



Température de réaction : 100° C

Temps de chauffage : 80 minutes

Cristaux jaunes . F = 176° C

Spectre I.R. n° 28

$C_{23}H_{15}N_2O_2SCl$

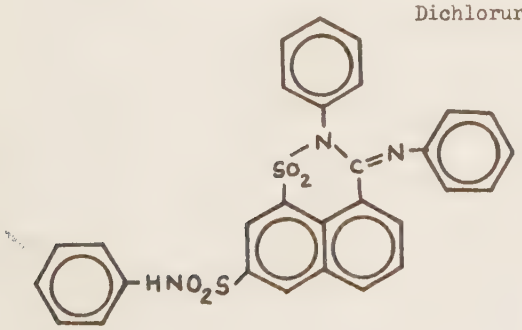
M: 418,5

	C	H	N
calc. %	63,56	3,58	6,69
tr. %	63,4	3,4	6,5

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 phényl-2 phénylimino-3 sulfonephénylamido-8 naphto (-1,8-de) thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Aniline 10 g

Dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 : 0,33 g



Temperature de réaction : 100° C

Temps de chauffage : 60 minutes

Cristaux jaunes . F = 242° C

Spectre I.R. n° 29

$C_{29}H_{21}N_3O_4S_2$

M: 539

	C	H	N
calc. %	64,56	3,89	7,79
tr. %	64,4	4,1	7,6

Condensation avec l'o-toluidine

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthyl-2' phényl)-2 (méthyl-2' phénylimino)-3 chloro-7 naphto (-1,8-de)thiazine-1,2

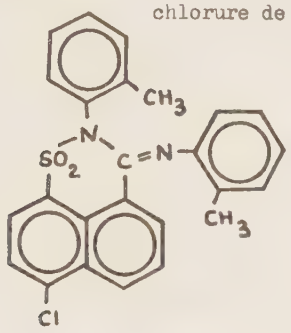
Mélange réactionnel : o-toluidine 10 g

chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 : 0,51 g

Température de réaction : 100° C

Temps de chauffage : 30 minutes

Cristaux jaunes . F = 180° C



$C_{25}H_{19}N_2O_2SCl$

M : 446,5

	C	H	N
calc. %	67,18	4,25	6,27
tr. %	66,6	4,3	5,8

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthyl-2' phényl)-2 (méthyl-2' phénylimino)-3 sulfone(méthyl-2' phénylamido)-8 naphto (-1,8-de) thiazine-1,2

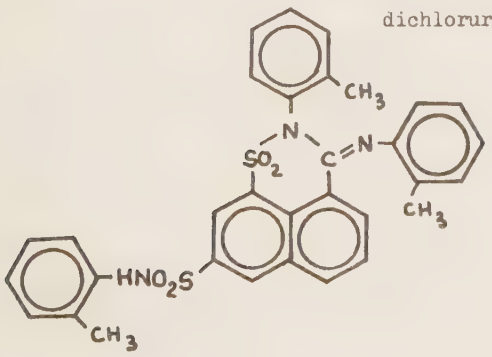
Mélange réactionnel : o-toluidine 10 g

dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 : 0,32 g

Température de réaction : 100° C

Temps de chauffage : 30 minutes

Cristaux jaunes . F = 200° C



$C_{32}H_{27}N_3O_4S_2$

M : 581

	C	H	N
calc. %	66,09	4,65	7,23
tr. %	66,1	4,8	6,75

Condensation avec l'o-anisidine

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 (méthoxy-2' phénylimino)-3 chloro-7 naphto (-1,8-de)thiazine-1,2

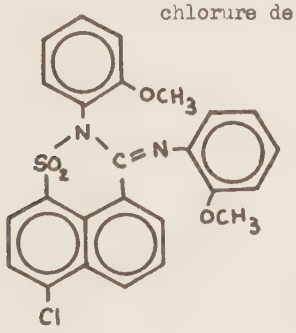
Mélange réactionnel : o-anisidine 10 g

chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 : 0,51 g

Température de réaction : 100° C

Temps de chauffage : 50 minutes

Cristaux jaunes . F = 213° C



$C_{25}H_{19}N_2O_4SCl$

M : 478,5

	C	H	N
calc. %	62,69	4,43	5,85
tr. %	62,6	4,2	5,8

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 (méthoxy-2' phénylimino)-3 sulfone (méthoxy-2' phénylamido)-8 naphto (-1,8-de) thiazine-1,2

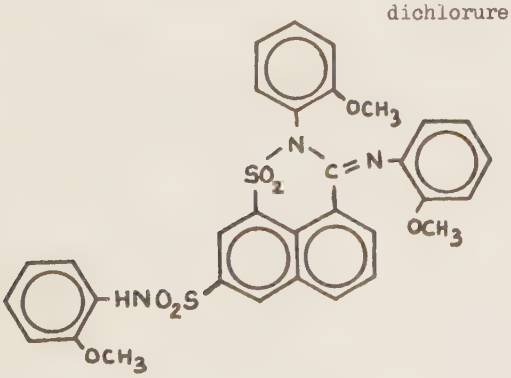
Mélange réactionnel : o-anisidine 10 g

dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 : 0,35 g

Température de réaction : 100° C

Temps de chauffage : 90 minutes

Cristaux jaunes . F = 232° C



$C_{32}H_{27}N_3O_7S_2$

M : 629

	C	H	N
calc. %	61,05	4,29	6,68
tr. %	60,6	4,3	6,4

b) Condensation d'arylamines primaires en présence d'eau

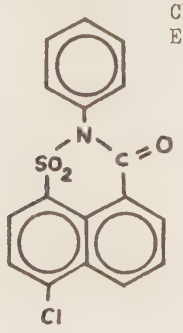
Mode opératoire :

Dans un ballon de 100 ml, on verse la pyridine, puis l'amine à condenser. Le chlorure d'acide recristallisé est introduit lentement et sous agitation. Quand il est entièrement dissous, on ajoute un peu d'eau.
Le mélange est porté à reflux, refroidi à température ambiante et coulé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le dérivé carbonylé est recristallisé et séché 3 jours à 78° C sous vide potassique.

Condensation avec l'aniline

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 phényl-2 oxo-3 chloro-7 naphto-(-1,8-de) thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Pyridine 30 ml
Aniline 5 g
Chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 : 0,53 g
Eau 1,04 g



Temps de reflux : 30 minutes
2 recristallisations dans l'éthanol
Cristaux blancs . F = 218° C
Spectre I.R. n° 30

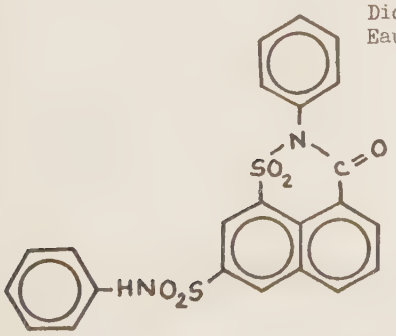
	C	H	N
calc. %	59,38	2,91	4,08
tr. %	59,5	3,0	4,0

$C_{17}H_{10}NO_3SCl$

M : 343,5

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 phényl-2 oxo-3 sulfone phénylamido-8 naphto (-1,8-de) thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Pyridine 30 ml
Aniline 5 g
Dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 : 0,36 g
Eau 1,12 g



Temps de reflux : 30 minutes
2 recristallisations dans l'éthanol
Cristaux blancs . F = 227° C
Spectre I.R. n° 31

	C	H	N
calc. %	59,48	3,45	6,03
tr. %	59,5	3,6	5,7

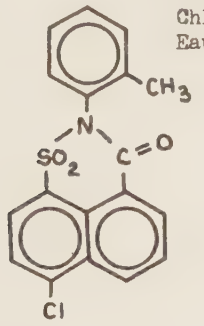
$C_{23}H_{16}N_2O_5S_2$

M : 464

Condensation avec l'o-toluidine

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthyl-2' phényl)-2 oxo-3 chloro-7 naphto (-1,8-de) thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Pyridine 30 ml
o-toluidine 5 g
Chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 : 0,59 g
Eau 1,06 g



Temps de reflux : 40 minutes

2 recristallisations dans l'acide acétique

Cristaux blancs . F = 196° C

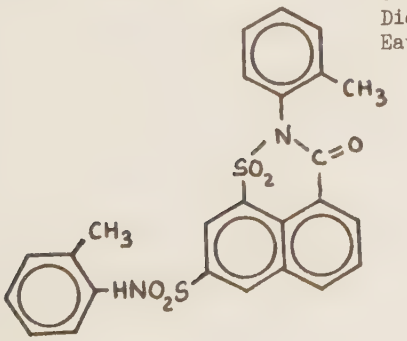
$C_{18}H_{12}NO_3SCl$

M : 357,5

	C	H	N
calc. %	60,42	3,36	3,91
tr. %	60,3	3,4	3,9

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthyl-2' phényl)-2 oxo-3 sulfone (méthyl-2' phénylamido)-8 naphto (-1,8-de)thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Pyridine 20 ml
o-toluidine 5 g
Dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 : 0,48 g
Eau 1,33 g



Temps de reflux : 50 minutes

2 recristallisations dans l'éthanol

Cristaux blancs . F = 207° C

$C_{25}H_{20}N_2O_5S_2$

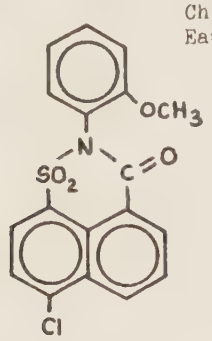
M : 492

	C	H	N
calc. %	60,97	4,06	5,69
tr. %	61,1	3,9	5,7

Condensation avec l'o-anisidine

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 oxo-3 chloro-7 naphto (-1,8-de)thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Pyridine 30 ml
o-anisidine 5 g
Chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 : 0,51 g
Eau 1,08 g



Temps de reflux : 40 minutes

2 recristallisations dans l'acide acétique

Cristaux blancs . F = 213° C

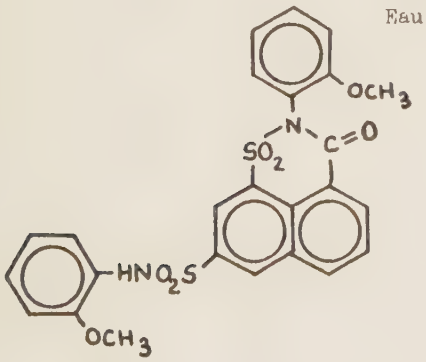
$C_{18}H_{12}NO_4SCl$

M:373,5

	C	H	N
calc. %	57,83	3,21	3,75
tr. %	57,3	3,3	3,8

- Dihydro-2,3 dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 oxo-3 sulfone (méthoxy-2' phénylamido)-8 naphto (-1,8-de)thiazine-1,2

Mélange réactionnel : Pyridine 15 ml
o-anisidine 5 g
Dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 : 0,42 g
Eau 0,98 g



Temps de reflux : 60 minutes

2 recristallisations dans l'éthanol

Cristaux blancs . F = 218° C

$C_{25}H_{20}N_2O_7S_2$

M:524

	C	H	N
calc. %	57,25	3,81	5,34
tr. %	56,9	4,0	5,2

c) Condensation avec une amine secondaire (morpholine)

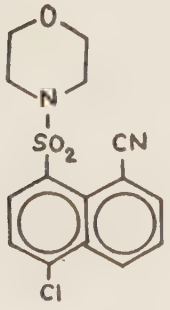
Mode opératoire :

Dans un tube à essai, on verse 5 g de morpholine, puis on introduit lentement environ 0,5 g de chlorure d'acide recristallisé. Après agitation, le mélange est porté à l'ébullition 5 minutes, refroidi et coulé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Le dérivé de condensation est recristallisé deux fois dans l'acide acétique et séché 3 jours à 78° C sous vide potassique.

Nous présentons ici successivement les dérivés de condensation obtenus à partir du chlorure de cyano-1 chloro-5 naphtalène sulfonyle-8 puis du dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 .

- Cyano-1 chloro-5 sulfonemorpholino-8 naphtalène



Cristaux blancs.

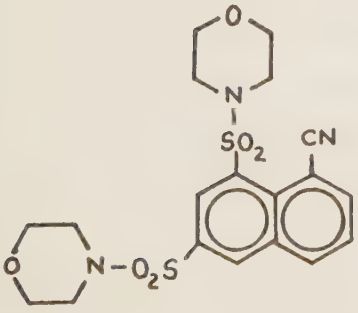
F = 160° C

	C	H	N
calc. %	53,49	3,86	8,32
tr. %	53,4	3,8	8,2

$C_{15}H_{13}N_2O_3SCl$

M : 336,5

- Cyano-1 disulfonemorpholino-6,8 naphtalène



Cristaux blancs .

F = 218° C

	C	H	N
calc. %	50,56	4,66	9,31
tr. %	50,5	4,4	9,4

$C_{19}H_{21}N_3O_6S_2$

M : 451

2 - CAS DES DERIVES DES CHLORURES DE CYANO-1 NAPHTALENE SULFONYLE-2

Les études ont porté sur la condensation

- du chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2
- du dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4

avec l'aniline, l'o-toluidine et l'o-anisidine.

Les expériences réalisées avec le monochlorure ont permis d'isoler, selon les conditions, trois sortes de dérivés :

- les dérivés de condensation non cyclisés,
- les dérivés ayant subi une cyclisation et possèdant la fonction phénylimino,
- les dérivés ayant subi une cyclisation et possèdant la fonction carbonyle.

Les expériences effectuées avec le dichlorure n'ont permis d'isoler que les produits non cyclisés: Par ébullition prolongée dans un excès d'arylamine primaire, en présence ou non d'eau, on constate un très léger dégagement d'ammoniac (signe de cyclisation) mais les gommes ainsi préparées restent non cristallisables.

a) Dérivés de condensation n'ayant pas subi de cyclisation :

Mode opératoire :

Dans un tube à essai, on verse l'amine à condenser ; le chlorure (ou le dichlorure) est ajouté sous agitation.
Le tube est porté une demi-heure à 100° C, puis refroidi à température ambiante. Son contenu est coulé dans une solution diluée d'acide chlorhydrique.
Le précipité est filtré, rincé abondamment à l'eau distillée, recristallisé deux fois dans l'éthanol et séché trois jours à 78° C sous vide potassique avant d'être analysé.

Pour une même arylamine primaire, nous étudions successivement les dérivés formés par condensation du chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 , puis du dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4 .

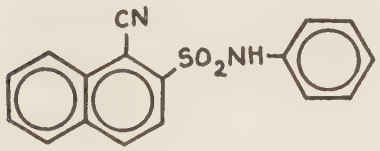
Condensation avec l'aniline

- Cyano-1 sulfonephénylamido-2 naphtalène

Mélange réactionnel : Aniline 5 g
Chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 : 1,02 g

Cristaux blancs . F = 185° C

Spectre I.R. n° 32



	C	H	N
calc. %	66,23	3,89	9,09
tr. %	66,4	4,0	9,1

$C_{17}H_{12}N_2O_2S$

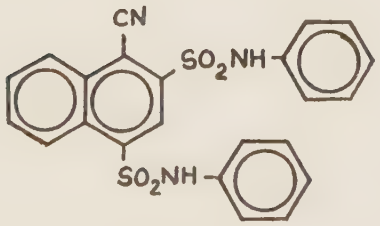
M: 308

- Cyano-1 disulfonephénylamido-2,4 naphtalène

Mélange réactionnel : Aniline 5 g
Dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4 : 0,67 g

Cristaux blancs.

F = 262° C



	C	H	N
calc. %	59,61	3,67	9,07
tr. %	59,7	3,7	8,85

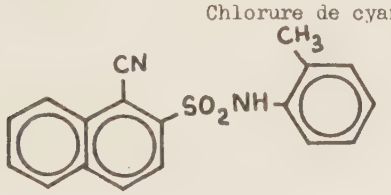
$C_{23}H_{17}N_3O_4S_2$

M: 463

Condensation avec l'o-toluidine

- Cyano-1 sulfone (méthyl-2' phénylamido)-2 naphtalène

Mélange réactionnel : o-toluidine 5 g
Chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 : 0,98 g



Cristaux blancs.

F = 158° C

	C	H	N
calc. %	67,08	4,35	8,69
tr. %	67,2	4,5	8,8

$C_{18} H_{14} N_2 O_2 S$

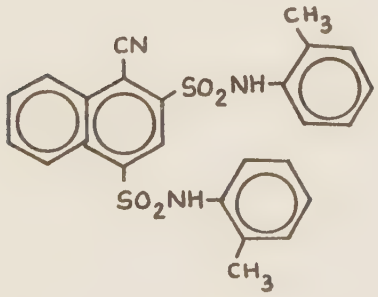
M: 322

- Cyano-1 disulfone (méthyl-2' phénylamido)-2,4 naphtalène

Mélange réactionnel : o-toluidine 5 g
Dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4 : 0,54 g

Cristaux blancs.

F = 208° C



	C	H	N
calc. %	61,10	4,27	8,55
tr. %	61,2	4,5	8,3

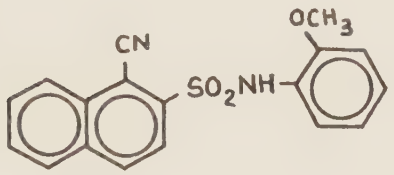
$C_{25} H_{21} N_3 O_4 S_2$

M: 491

Condensation avec l'o-anisidine

- Cyano-1 sulfone (méthoxy-2' phénylamido)-2 naphtalène

Mélange réactionnel : o-anisidine 5 g
chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 : 1,12 g



Cristaux blancs .

F = 133° C

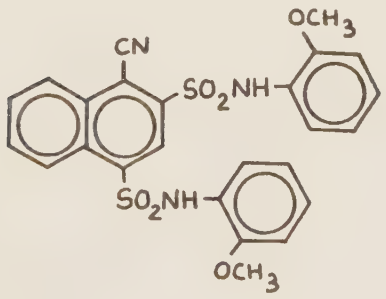
	C	H	N
calc. %	63,92	4,29	8,58
tr. %	64,1	4,4	8,0

$C_{18}H_{14}N_2O_3S$

M: 338

- Cyano-1 disulfone (méthoxy-2' phénylamido)-2,4 naphtalène

Mélange réactionnel : o-anisidine 5 g
Dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-2,4 : 0,82 g



Cristaux blancs.

F = 171° C

	C	H	N
calc. %	57,36	4,02	8,03
tr. %	57,4	4,0	7,8

$C_{25}H_{21}N_3O_6S_2$

M: 523

b) Dérivés de condensation ayant subi une cyclisation en l'absence d'eau

Mode opératoire :

Dans un ballon rodé de 100 ml, on introduit 20 g d'amine fraîchement distillée, puis 1,0 g de chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 recristallisé

La solution est portée à reflux, et l'on surveille fréquemment le dégagement d'ammoniac grâce à un papier au jaune β , préalablement humidifié, placé à l'extrêmité du réfrigérant.

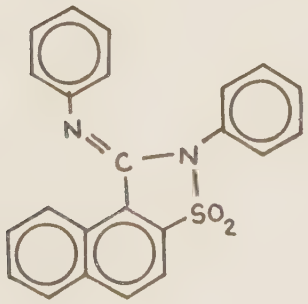
Le chauffage est arrêté quand on ne constate plus le virage à l'orange du papier indicateur (condensation avec l'aniline) ou bien, et même si la réaction est incomplète, quand le prolongement de l'ébullition entraînerait la formation d'une gomme non cristallisable. (condensation avec l'o-toluidine).

La solution refroidie est coulée dans de l'acide chlorhydrique dilué.

Le dérivé une fois solidifié, est isolé, rincé à l'eau distillée, broyé finement, séparé par ébullition dans 5 ml d'éthanol de toute trace de dérivé non cyclisé, recristallisé deux fois dans l'éthanol, séché trois jours à 78° C sous vide potassique.

Condensation avec l'aniline

- Dioxyde-1,1 phényl-2 phénylimino-3 naphto (-1,2-d)isothiazole



Temps de chauffage : 27 heures

Cristaux verdâtres.

F = 199° C

Spectre I.R. n° 33

	C	H	N
calc. %	71,87	4,17	7,21
tr. %	71,7	4,1	6,9

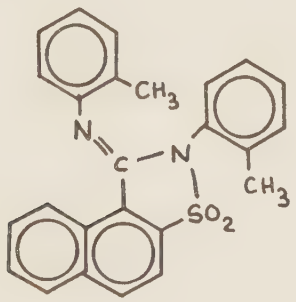
$C_{23}H_{16}N_2O_2S$

M: 384

Condensation avec l'o-toluidine

- Dioxyde-1,1 (méthyl-2' phényl)-2 (méthyl-2' phénylimino)-3 naphto (-1,2-d) isothiazole

Le chauffage à reflux du chlorure d'acide dans l'amine est poursuivi 8 heures. Dans ces conditions, la réaction de cyclisation est incomplète, mais sa prolongation aurait pour effet de conduire à des produits gommeux.



Cristaux verdâtres.

F = 200° C

	C	H	N
calc. %	72,81	4,85	6,79
tr. %	73,1	4,9	6,4

$C_{25}H_{20}N_2O_2S$

M : 412

Condensation avec l'o-anisidine

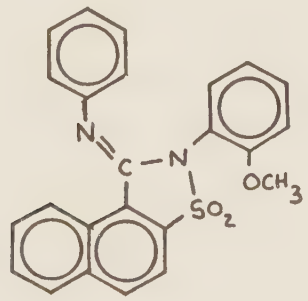
Nous n'avons pas pu isoler le dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 (méthoxy-2' phénylimino)-3 naphto (-1,2-d)isothiazole.
La réaction de cyclisation est très lente, comme l'indique la faiblesse du dégagement d'ammoniac. Pour des temps de reflux inférieurs à 4 heures, seul le dérivé non cyclisé peut être recristallisé.
Si le reflux est poursuivi 6 heures, 8 heures ou 12 heures, la gomme formée refuse de cristalliser.

Condensation avec deux molécules d'amines différentes :

- Dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 phénylimino-3 naphto(-1,2-d)isothiazole

Par condensation du chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2 avec l'o-anisidine, à 100° C, on obtient d'abord le cyano-1 sulfone (méthoxy-2' phénylamido)-2 naphtalène, décrit page 98 .

On introduit 1,24 g de ce dérivé dans un ballon contenant 20 g d'aniline fraîchement distillée, et on porte 8 heures à reflux. La réaction est incomplète. Le dérivé cyclisé, séparé du cyano-1 sulfone (méthoxy-2' phénylamido)-2 naphtalène non réagi, est recristallisé une fois dans l'éthanol.



Cristaux verdâtres .

F = 206° C

Spectre I.R. n° 35

	C	H	N
calc. %	69,57	4,35	6,76
tr. %	69,75	4,7	6,3

$C_{24}H_{18}N_2O_3S$

M : 414

La structure de ce produit est vérifiée par hydrolyse du groupement phénylimino. Dans un ballon de 100 ml contenant 20 ml d'eau, 20 ml d'éthanol et 0,53 g de potasse caustique, on introduit 0,67 g du dérivé. L'ensemble est porté 40 heures à reflux.

L'éthanol est éliminé par distillation. Une addition d'acide chlorhydrique détermine la précipitation d'un composé blanc, que l'on filtre, rince abondamment à l'eau distillée, puis recristallise dans l'acide acétique. Il s'agit du dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 oxo-3 naphto (-1,2-d)isothiazole, décrit page 103 .

c) Dérivés de condensation ayant subi une cyclisation en présence d'eau :

Mode opératoire :

On chauffe 30 minutes, à 100° C :

10 ml de pyridine
5 g d'amine à condenser
1,0 g de chlorure de cyano-1 naphtalène sulfonyle-2

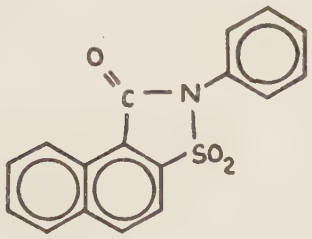
La solution obtenue est additionnée de 5 ml d'eau et introduite dans un autoclave, que l'on porte 8 heures à 110° C . Après refroidissement, elle est coulée dans de l'acide chlorhydrique dilué .

Le précipité est filtré, rincé à l'eau distillée, séché 24 heures à l'étuve à 105° C .

Par ébullition maintenue 5 minutes dans 20 ml d'éthanol, le dérivé non cyclisé est solubilisé, mais le composé carbonylé reste insoluble. Il est filtré à chaud, rincé par 10 ml d'éthanol, recristallisé une fois dans l'acide acétique et séché 3 jours à 100° C sous vide potassique.

Condensation avec l'aniline en présence d'eau

- Dioxyde-1,1 phényl-2 oxo-3 naphto (-1,2-d) isothiazole



Cristaux blancs . F = 235° C

Spectre I.R. n° 34

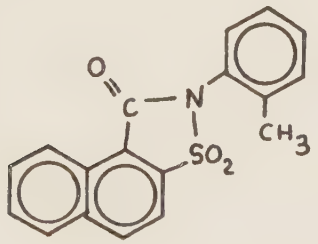
	C	H	N
calc. %	66,02	3,56	4,53
tr. %	66,15	3,7	4,3

$C_{17}H_{11}NO_3S$

M : 309

Condensation avec l'o-toluidine en présence d'eau

- Dioxyde-1,1 (méthyl-2' phényl)-2 oxo-3 naphto (-1,2-d) isothiazole



Cristaux blancs.

F = 202° C

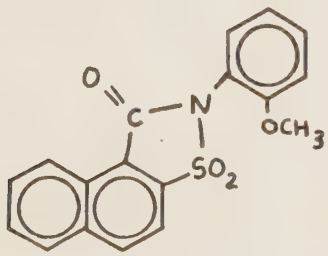
	C	H	N
calc. %	66,87	4,03	4,33
tr. %	66,7	4,0	4,2

$C_{18}H_{13}NO_3S$

M : 323

Condensation avec l'o-anisidine en présence d'eau

- Dioxyde-1,1 (méthoxy-2' phényl)-2 oxo-3 naphto (-1,2-d) isothiazole



Cristaux blancs.

F = 180° C

	C	H	N
calc. %	63,71	3,83	4,13
tr. %	63,4	3,9	4,3

$C_{18}H_{13}NO_4S$

M : 339

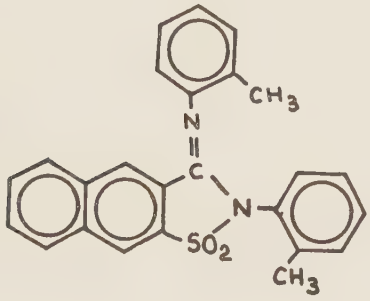
3 - CAS DU CHLORURE DE CYANO-2 NAPHTALENE SULFONYLE-3

Les études ont porté sur les condensations de ce chlorure avec l'aniline, l'o-toluidine et l'o-anisidine en l'absence d'eau (les expériences effectuées en autoclave à 110 - 115° C en présence d'eau, n'ont pas permis de déceler la formation d'ammoniac, ni de dérivé cyclisé carbonylé).

Mode opératoire :

A 20 g d'amine, on ajoute 1,0 g de chlorure. La solution est portée à reflux pendant 27 heures. Dans ces conditions, la réaction est incomplète.
On refroidit et coule dans un excès d'acide chlorhydrique dilué. Avec les trois amines, les gommes obtenues ne se solidifient pas.
Elles sont introduites dans des erlens contenant 25 ml d'éthanol, que l'on chauffe à ébullition pour dissoudre les dérivés.
On ne note aucune précipitation par refroidissement. Les sulfonarylides non cyclisés, présents en quantité importante dans les gommes, sont trop solubles pour cristalliser dans ces conditions. Les composés cyclisés qui étaient à l'origine sous forme amorphe (ce qui explique leur entière dissolution dans l'éthanol chaud, alors que, cristallisés, ils y sont très peu solubles), ne précipitent pas.
Les erlens et leur contenu sont conservés.
Au bout de 28 jours, le dérivé obtenu avec l'o-toluidine s'est solidifié (les produits de condensation avec l'aniline et l'o-anisidine n'ont, eux, jamais cristallisé.)
On le filtre sur micro büchner, rince avec 10 ml d'éthanol froid et recristallise une fois dans l'éthanol.
La faible masse de composé ne permet pas d'effectuer deux recristallisations, ce qui explique que l'analyse ne soit pas bonne.
Elle a cependant le mérite, avec le spectre I.R., de montrer que c'est bien le dérivé du naphto (-2,3-d) isothiazole que nous avons obtenu.
Les cristaux sont séchés 48 heures sous vide potassique à 78° C .

- Dioxyde-1,1 (méthyl-2' phényl)-2 (méthyl-2' phénylimino)-3 naphto (-2,3-d) isothiazole



Cristaux verdâtres. F = 191° C

Spectre I.R. n° 36

	C	H	N
calc. %	72,81	4,85	6,79
tr. %	73,6	5,4	7,0

$C_{25}H_{20}N_2O_2S$

M : 412

D - ACTION DU MELANGE DMF / $SOCl_2$

Le but de cette étude est la préparation systématique des dérivés des

. dioxyde-1,1 chloro-3 naphto (-2,1-d)isothiazole

. dioxyde-1,1 chloro-3 naphto (-1,8-de)thiazine-1,2

que l'on ne pouvait réaliser lors de la chloruration par le pentachlorure de phosphore.

1 - NOUVELLE PREPARATION DU DIOXYDE-1,1 CHLORO-3 NAPHTO(-2,1-d)ISOTHIAZOLE

Dans un ballon rodé de 250 ml, on introduit 20 ml de chlorure de thionyle, puis 5,00 g de cyano-2 naphtalène sulfonate de sodium-1 monohydraté.
Un réfrigérant surmonté d'un tube desséchant à $CaCl_2$ est monté sur le ballon que l'on chauffe au bain marie. Vers 40° C , on ajoute lentement 10,0 ml de DMF, ce qui provoque une vive effervescence. Le reflux s'établit vers 76° C ; il est maintenu deux heures.
Le liquide refroidi est coulé avec précaution sur 500 ml de glace pilée violemment agitée. Deux heures après, on filtre et lave abondamment à l'eau distillée glacée.
Le solide, séché sous vide potassique, à température ambiante, est un mélange des deux isomères

. chlorure de cyano-2 naphtalène sulfonyle-1

. dioxyde-1,1 chloro-3 naphto(-2,1-d)isothiazole

Sa masse est de 3,45 g . Rendement global : 75 % .

Séparation et caractérisation des deux isomères :

On ajoute au solide 25 ml de tétrachlorure de carbone, porte à ébullition 5 minutes, filtre à chaud. Le dérivé cyclisé, insoluble, reste sur le filtre. On en obtient 2,73 g .
Le filtrat, évaporé à sec, fournit 0,68 g de chlorure de cyano-2 naphtalène sulfonyle-1 .
Ces deux composés, après recristallisation et séchage sont identifiés comme étant :

- du dioxyde-1,1 chloro-3 naphto (-2,1-d) isothiazole (F = 266° C)
- du chlorure de cyano-2 naphtalène sulfonyle-1 (F = 109° C)

déjà réalisés par la méthode au pentachlorure de phosphore (bibl.)

L'avantage considérable de l'utilisation du mélange $SOCl_2$/DMF est d'augmenter le rendement en produit cyclisé. Il est même possible de préparer seul celui-ci en n'ajoutant le DMF que lorsque le chlorure de thionyle est à l'ébullition.

2 - PREPARATION DU DIOXYDE-1,1 CHLORO-3 NAPHTO (-1,8-de) THIAZINE-1,2

On opère la cyclisation comme précédemment avec

- 20 ml de $SOCl_2$
- 5,00 g de cyano-1 naphtalène sulfonate de potassium-8 hémihydraté
- 10 ml de DMF (celui-ci n'est versé qu'au début de l'ébullition du chlorure de thionyle)

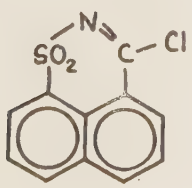
Le reflux est maintenu deux heures.

Rendement :

Après hydrolyse de l'excès de chlorure de thionyle dans 500 g de glace pilée, on isole 3,63 g de dérivé cyclisé sec. Rendement = 81 %

Purification et analyses :

On opère deux recristallisations dans l'acide acétique. Les cristaux sont séchés trois jours à 100° C sous vide potassique.



Cristaux beiges . F = 212° C

Spectre I.R. n° 38

	C	H	N
calc. %	52,48	2,38	5,56
tr. %	52,5	2,45	5,7

$C_{11}H_6NO_2SCl$

M: 251,5

3 - PREPARATION DU DIOXYDE-1,1 CHLORO-3 CHLOROSULFONYL-7 NAPHTO(-1,8-de) THIAZINE-1,2 (A) ET DU DIOXYDE-1,1 DICHLORO-3,7 NAPHTO(-1,8-de) THIAZINE-1,2 (B)

On réalise la cyclisation comme au paragraphe 2, avec

- 50 ml de $SOCl_2$
- 5,00 g de cyano-1 naphtalène disulfonate de potassium-5,8
- 10 ml de DMF, ajoutés à l'ébullition

Le temps de reflux (1 heure) permet d'obtenir ensemble les deux produits. Notons cependant que ces deux corps peuvent être préparés séparément l'un de l'autre. Le premier se forme seul, puis il se transforme lentement à l'ébullition dans le mélange $SOCl_2$/DMF, un atome de chlore venant substituer le groupement $-SOCl_2$ en 7 .

Avec seulement 30 minutes de reflux, on n'obtiendrait que le produit (A) ; si par contre on prolongeait deux heures l'ébullition, tout (A) serait transformé en (B).

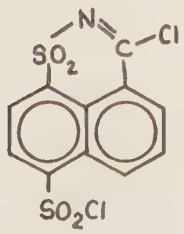
Après hydrolyse de l'excès de $SOCl_2$ dans 500 g de glace pilée, et filtration des deux composés, on procède à leur séparation.

Séparation et purification :

(A) est insoluble dans le tétrachlorure de carbone chaud.

(B) y est soluble, mais précipite par refroidissement.

(A) et (B) sont ensuite recristallisés deux fois dans l'acide acétique, puis séchés trois jours à 100° C sous vide potassique.



(A)

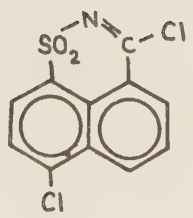
Cristaux blancs. F = 196° C

Spectre I.R. n° 39

	C	H	N
calc. %	37,71	1,42	4,00
tr. %	37,6	1,6	3,9

$C_{11}H_5NO_4S_2Cl_2$

M: 286



(B)

Cristaux blancs. F = 244° C

Spectre I.R. n° 40

	C	H	N
calc. %	46,15	1,75	4,90
tr. %	45,9	2,2	4,5

$C_{11}H_5NO_2SCl_2$

M:286

4 - PREPARATION DU DIOXYDE-1,1 CHLORO-3 CHLOROSULFONYL-8 NAPHTO(-1,8-de) THIAZINE-1,2

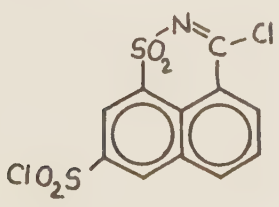
L'expérience est menée comme au paragraphe 1 , à partir de 5,00 g de cyano-1 naphtalène disulfonate de sodium-6,8 trihydraté.

Le produit brut formé est un mélange de deux isomères :

- le dichlorure de cyano-1 naphtalène disulfonyle-6,8 (environ 70 %)
- le dioxyde-1,1 chloro-3 chlorosulfonyl-8 naphto(-1,8-de) thiazine-1,2

Ces deux corps sont séparés par différence de solubilité dans le tétrachlorure bouillant.

On isole 2,04 g de dérivé cyclisé (rendement 48%). Il est recristallisé deux fois dans l'acide acétique, avant d'être séché trois jours à 100° C sous vide potassique.



Cristaux beiges . F = 248° C

Spectre I.R. n° 41

	C	H	N
calc. %	37,71	1,42	4,00
tr. %	37,7	1,7	3,7

$C_{11}H_5NO_4S_2Cl_2$

M: 350

ANNEXE

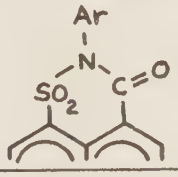
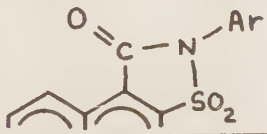
SPECTRES INFRA - ROUGES

Caractéristiques des bandes d'absorption des groupements fonctionnels relevés dans cette étude.

4000 - 2000 cm^{-1} (2,5 - 5 µ)

Liaison	Produits	cm^{-1}	µ
O–H (combiné)	Eau de cristallisation des sels d'acides sulfoniques	3540 - 3330	2,90 - 3,00
N-H	Sulfonarylides	3400 - 3200	2,94 - 3,13
C≡N		2250 - 2200	4,44 - 4,54

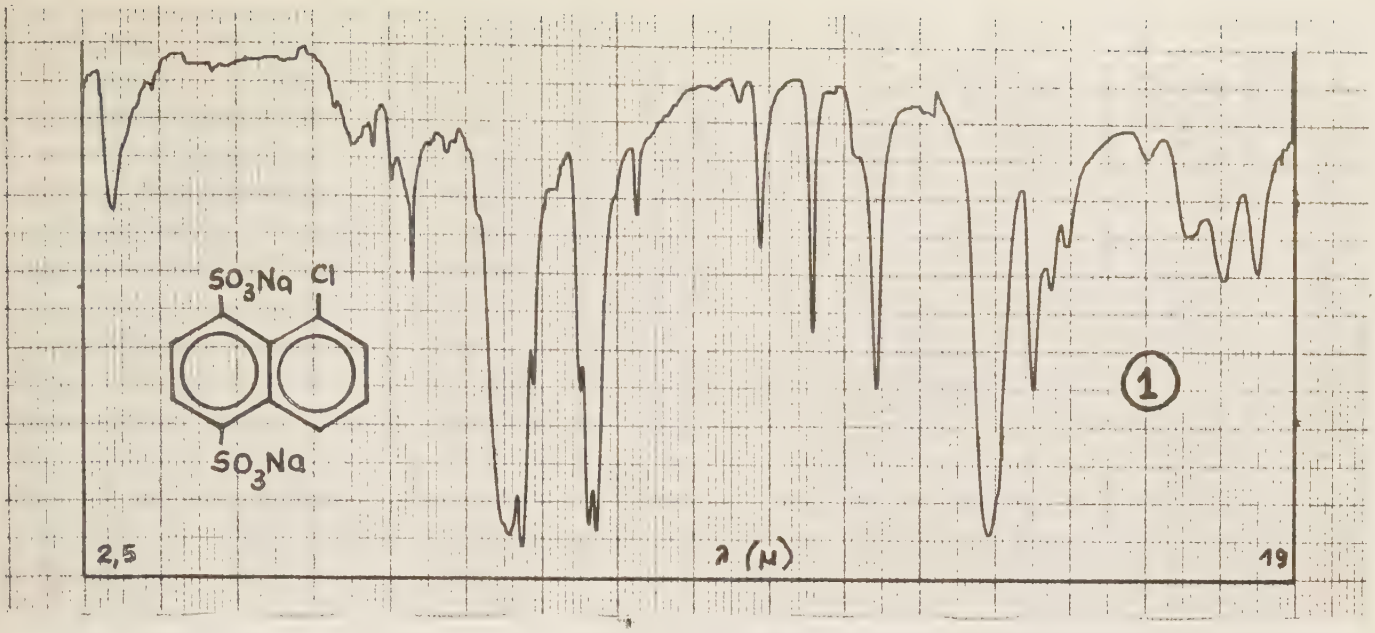
2000 - 1500 cm^{-1} (5,00 - 6,66 µ)

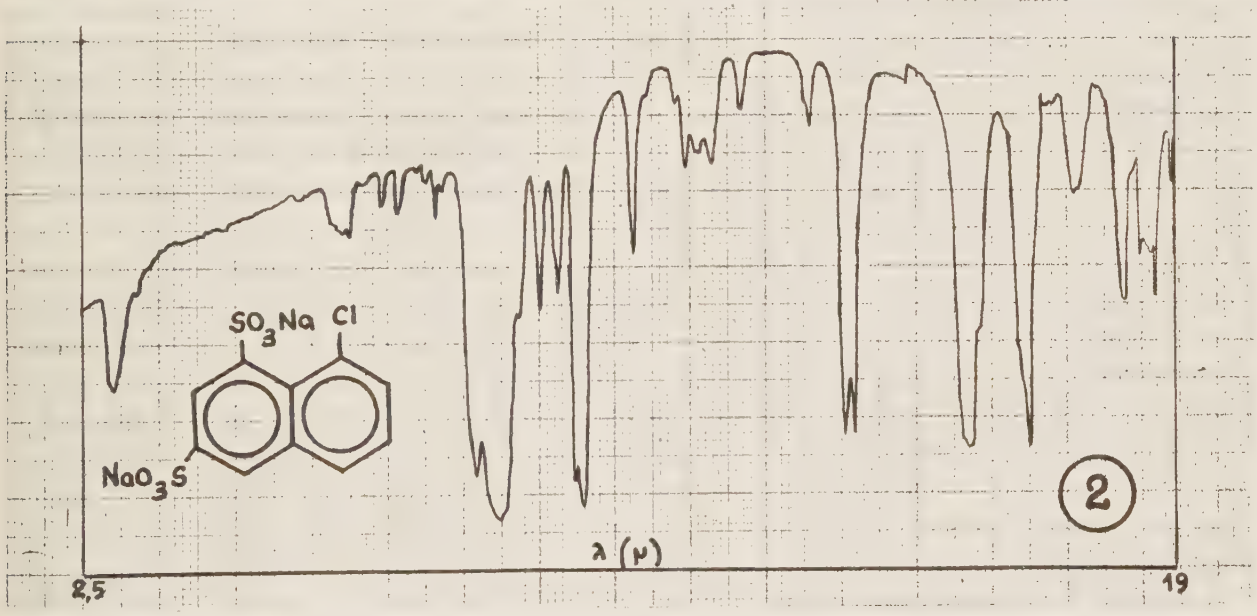
Liaison	Produits	cm^{-1}	µ
C=O		1700 - 1660	5,88 - 6,02
C=O		1760 - 1720	5,70 - 5,80
C=N	Imine ou C=N hétéro-cyclique	1660 - 1590	6,02 - 6,29

1500 - 900 cm^{-1} (6,66 - 11,11 µ)

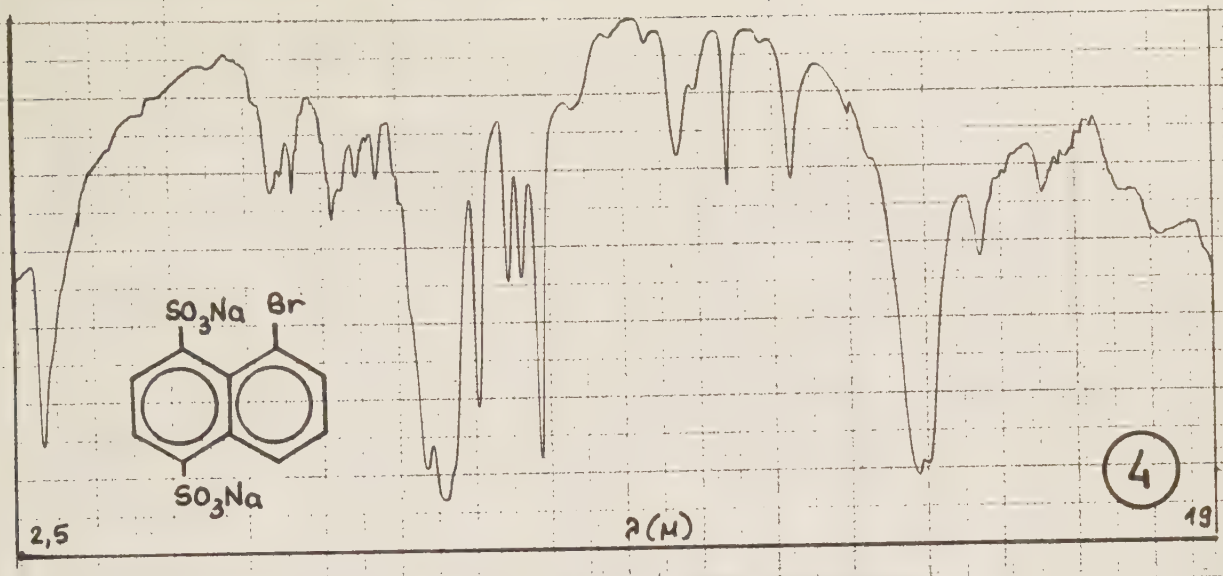
Liaison	Produits	cm^{-1}	µ
S=O	Sulfonamides Sulfochlorures $-SO_2$ hétérocyclique	1380 - 1280 1210 - 1110	7,24 - 7,81 8,26 - 9,00
S=O	Sels d'acides sulfoniques	1260 - 1150 1080 - 1010	7,93 - 8,69 9,25 - 9,90

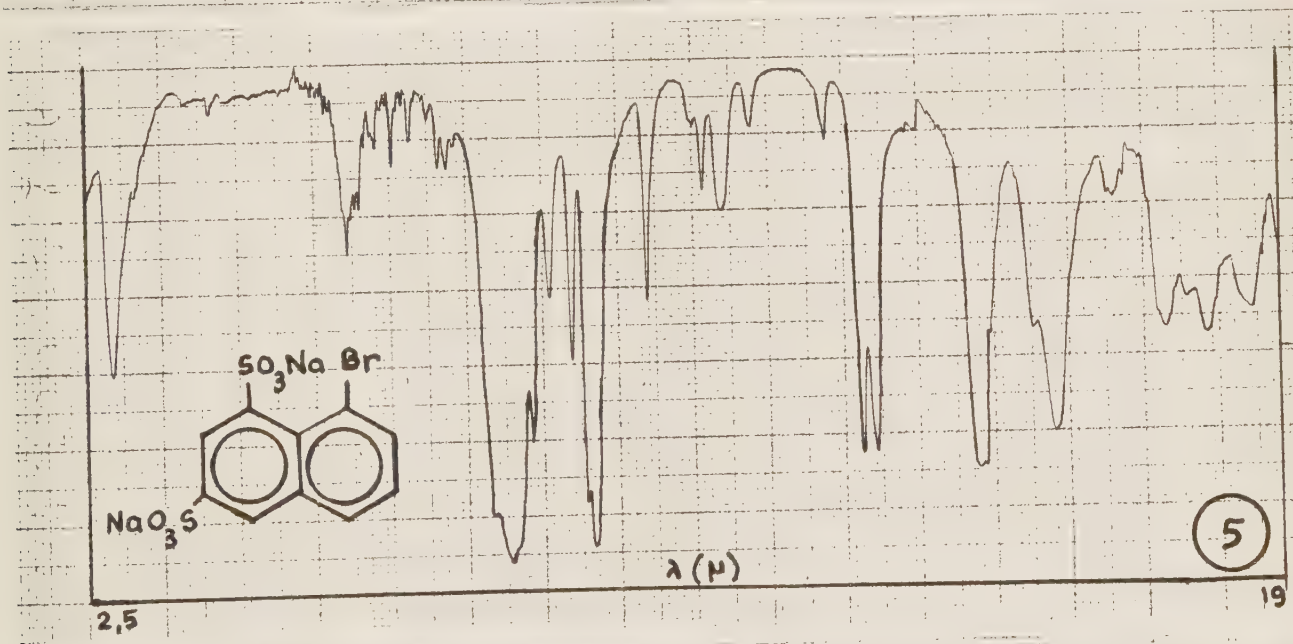
Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre infra-rouge LEITZ III G, le produit étant dispersé dans une pastille vitrifiée de bromure de potassium.

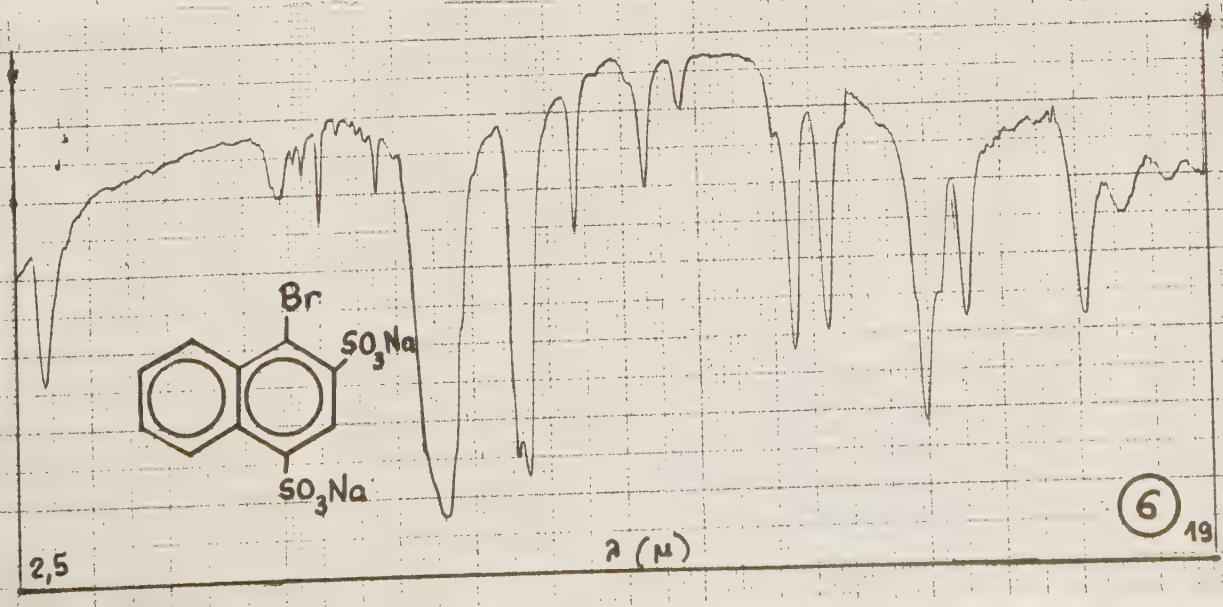

SO3Na
Cl
SO3Na
1
2,5
λ (μ)
19

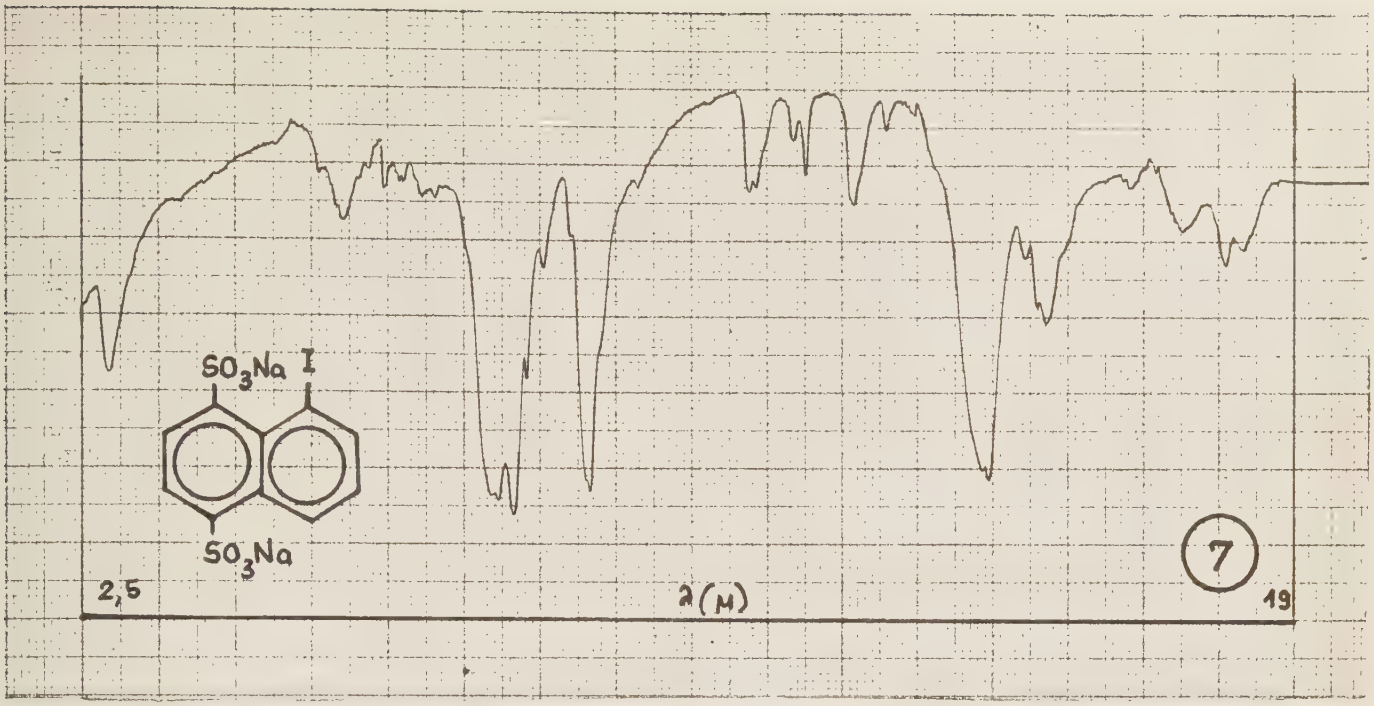

SO3Na
Cl
NaO3S
2
2,5
λ (μ)
19

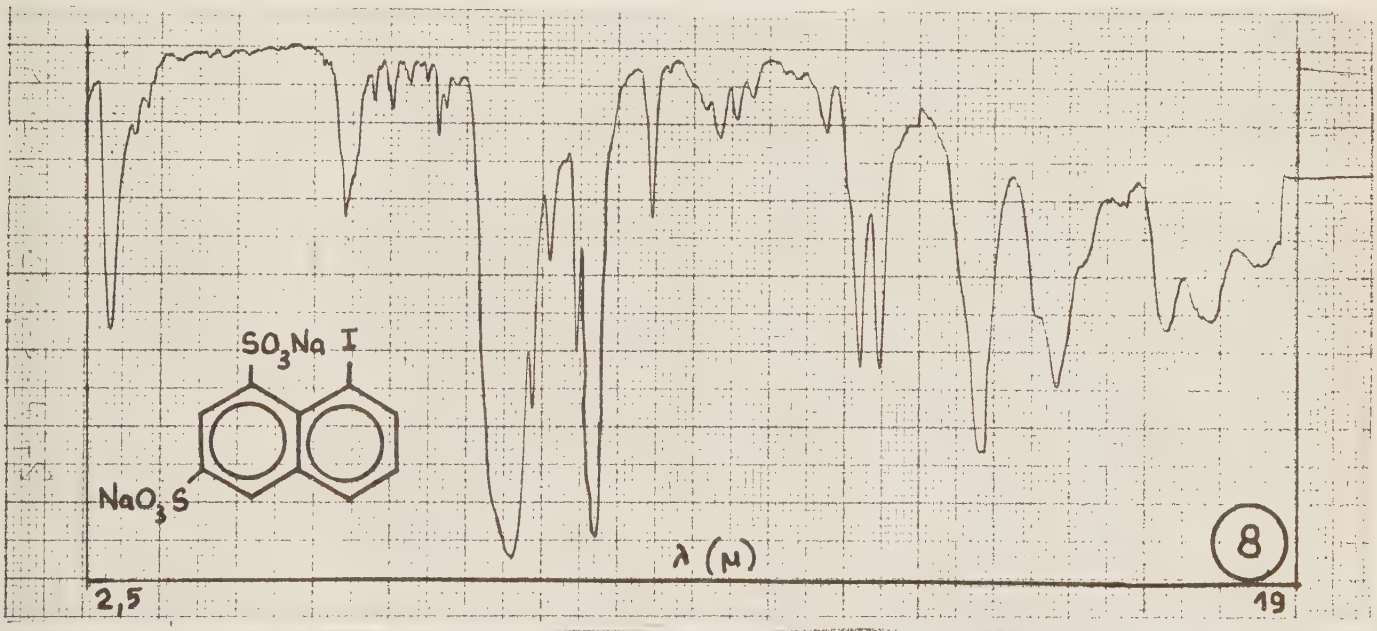
Cl
SO3Na
SO3Na
3
2,5
λ (μ)
19

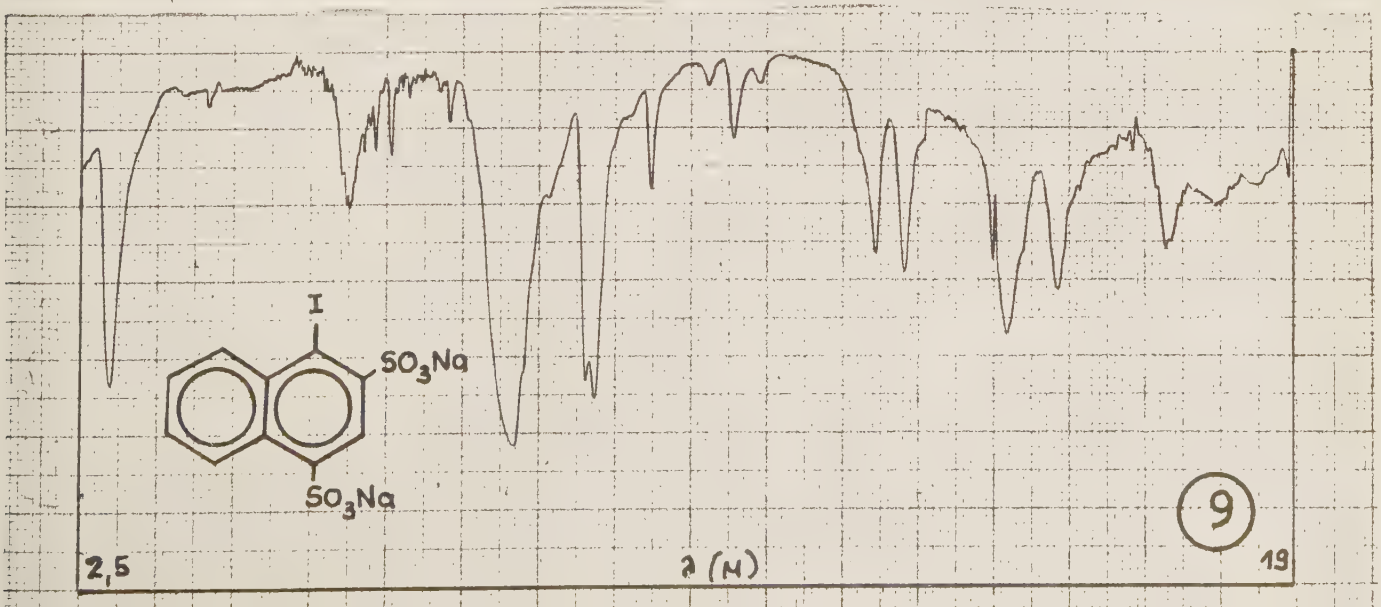

SO_3Na Br
SO_3Na
4
2,5
λ (μ)
19

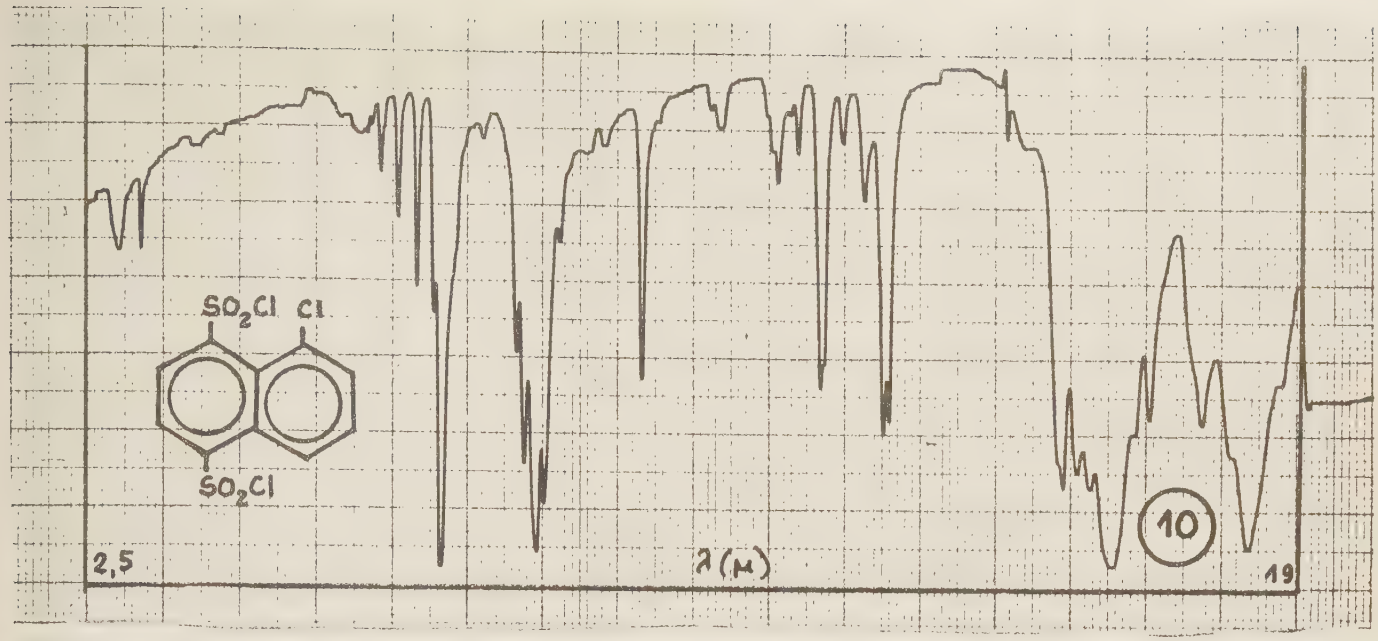

SO_3Na Br
NaO_3S
5
2,5
λ (μ)
19

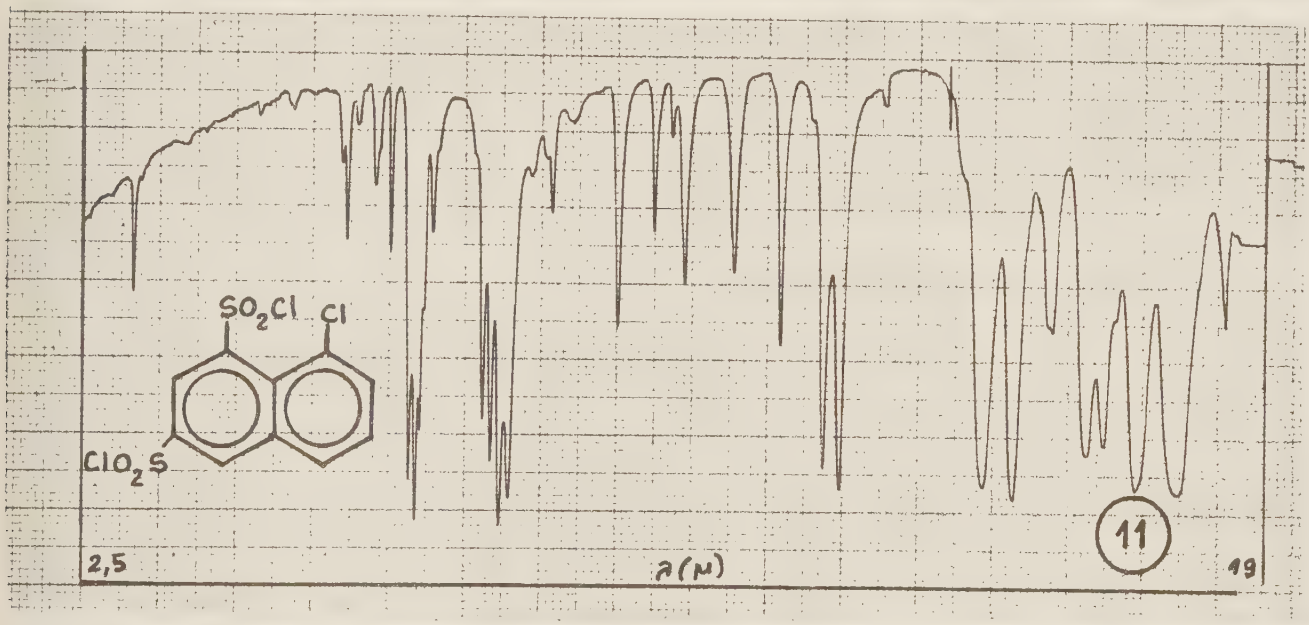

Br
SO_3Na
SO_3Na
6
2,5
λ (μ)
19

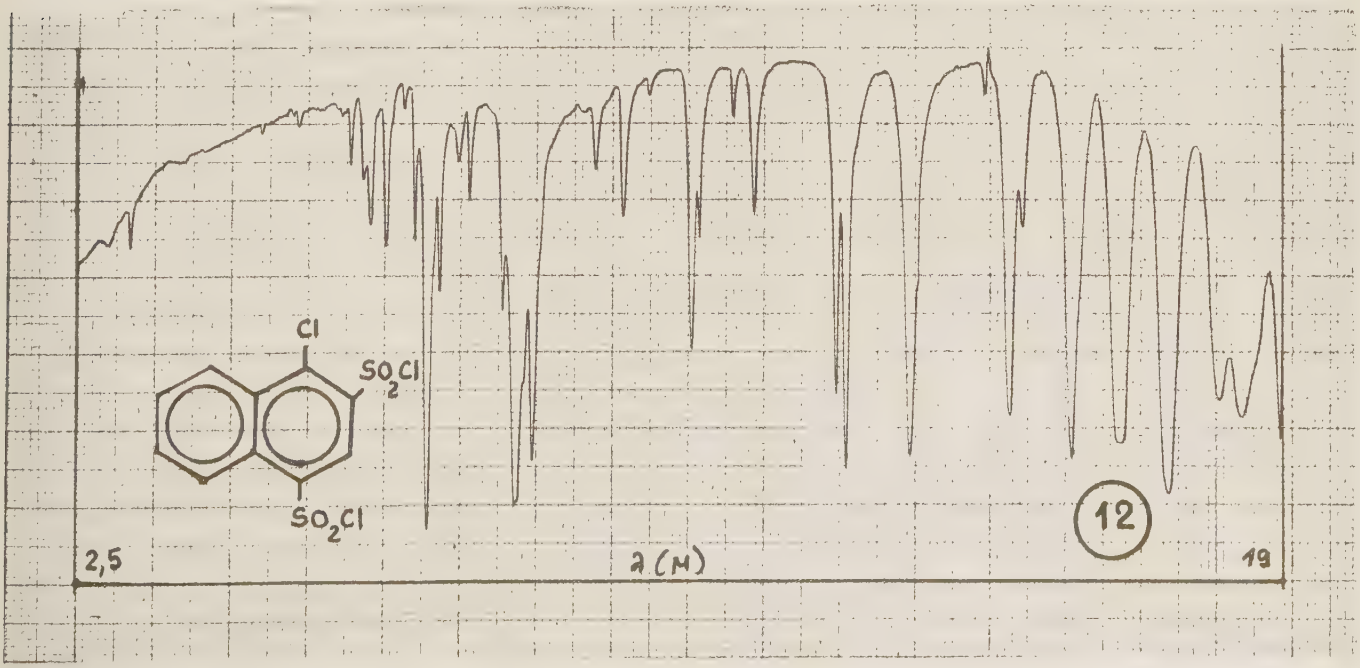

SO3Na I
SO3Na
2,5
λ (M)
19
7

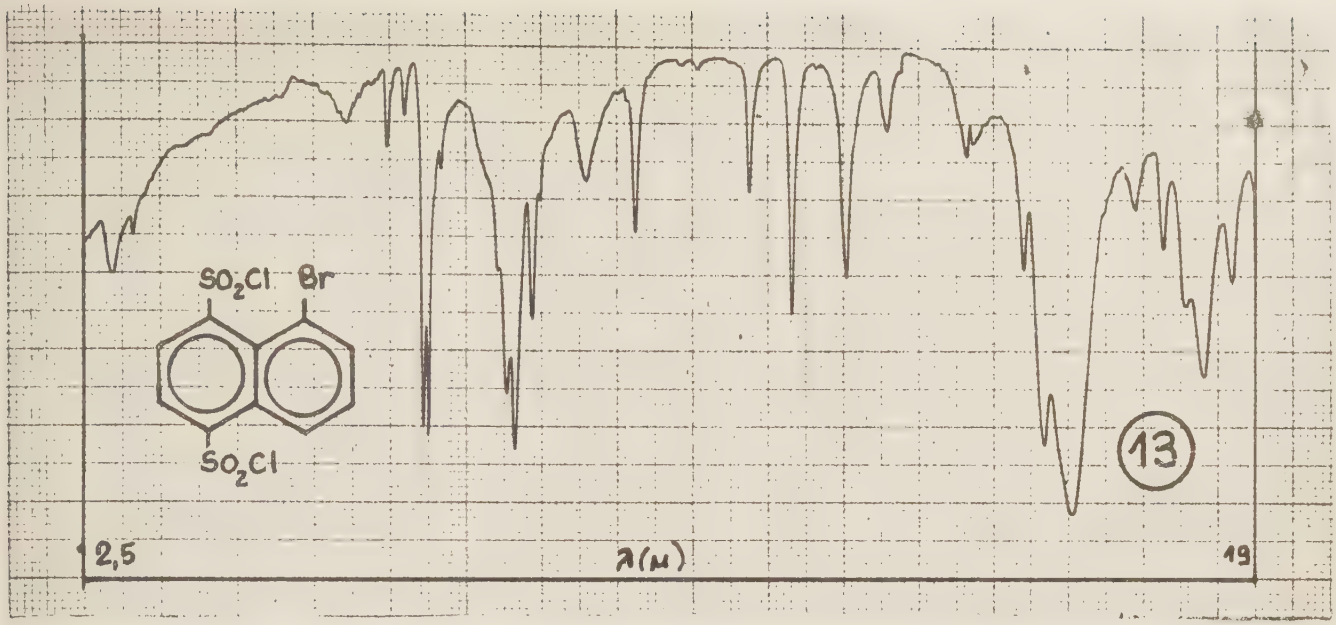

SO3Na I
NaO3S
λ (M)
2,5
19
8

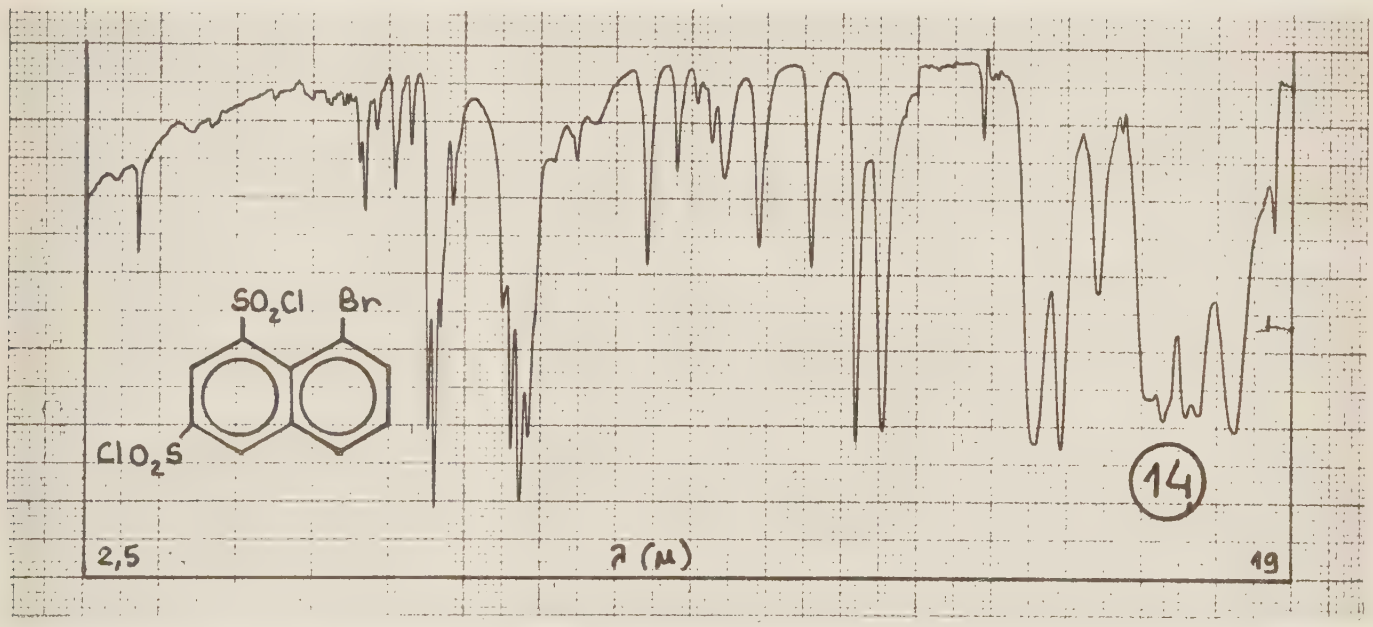

I
SO3Na
SO3Na
2,5
λ (M)
19
9

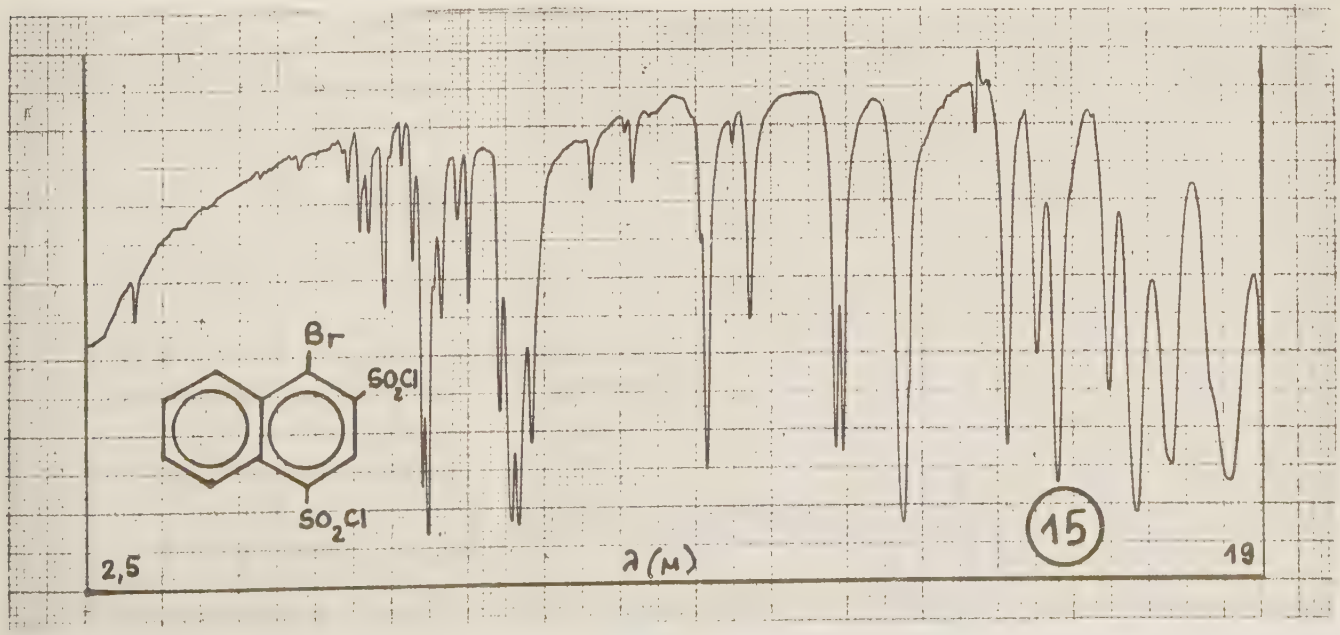

SO2Cl
Cl
SO2Cl
2,5
λ(M)
19
10

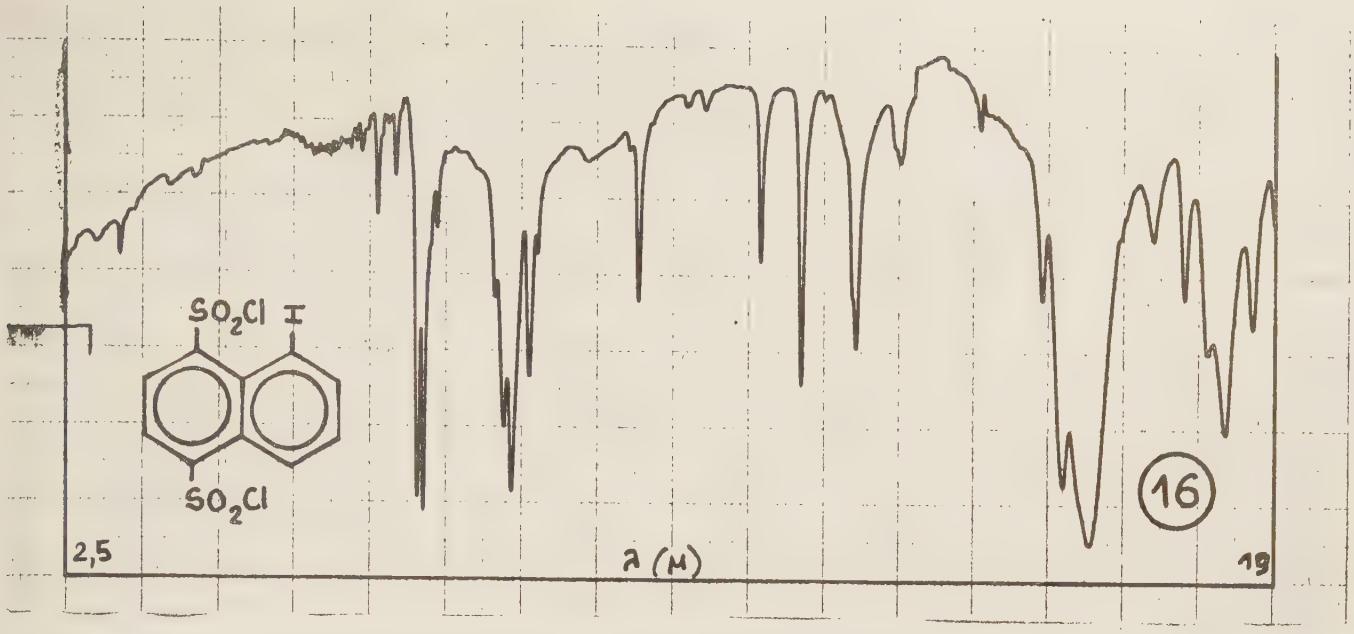

SO2Cl
Cl
ClO2S
2,5
λ(M)
19
11

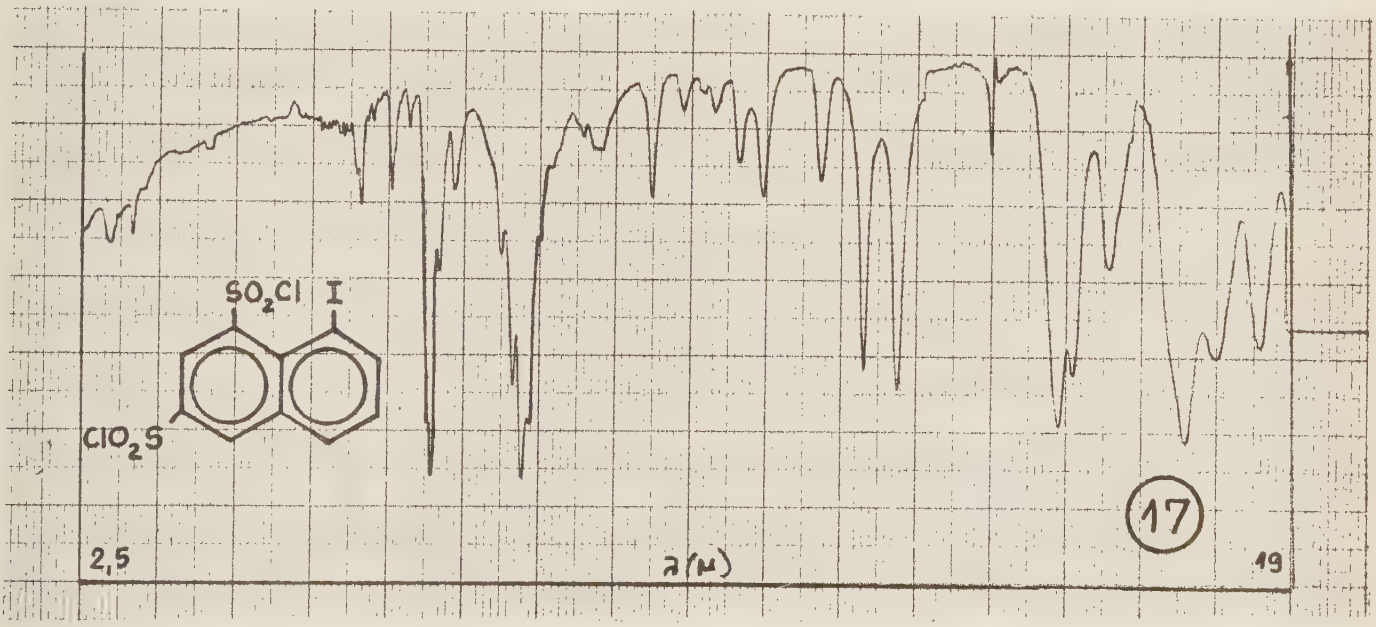

Cl
SO2Cl
SO2Cl
2,5
λ(M)
19
12

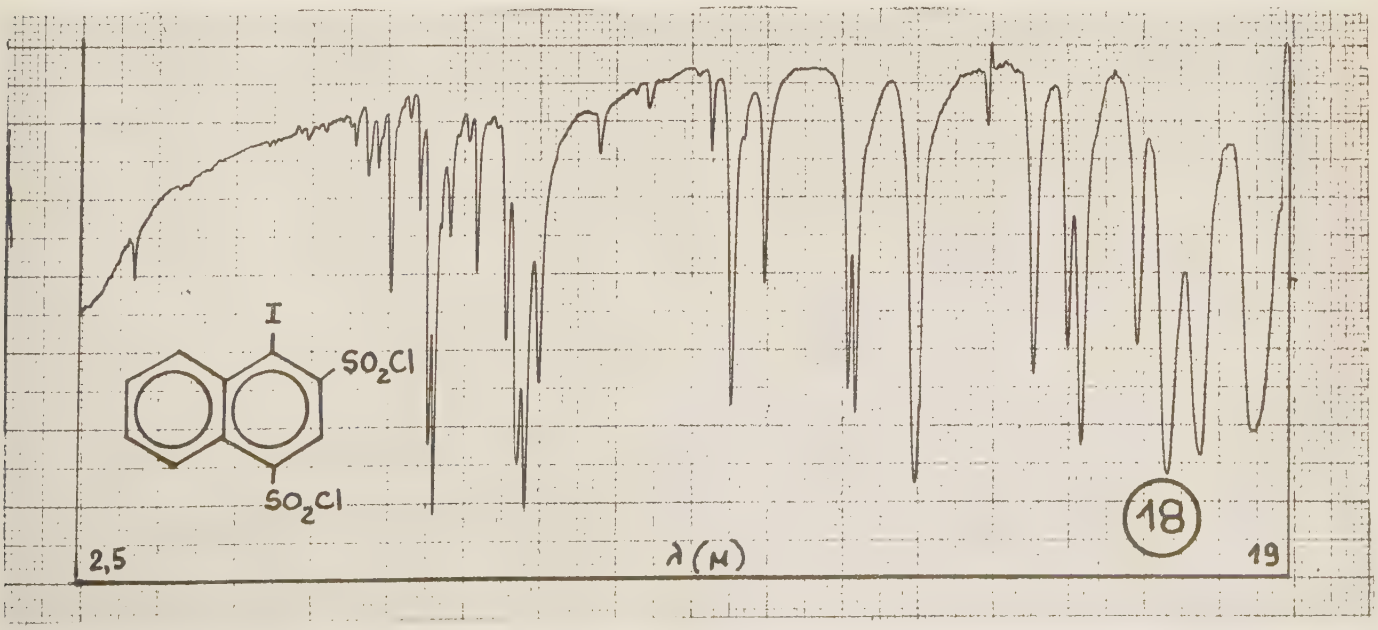

SO2Cl Br
SO2Cl
13
2,5
λ(μ)
19

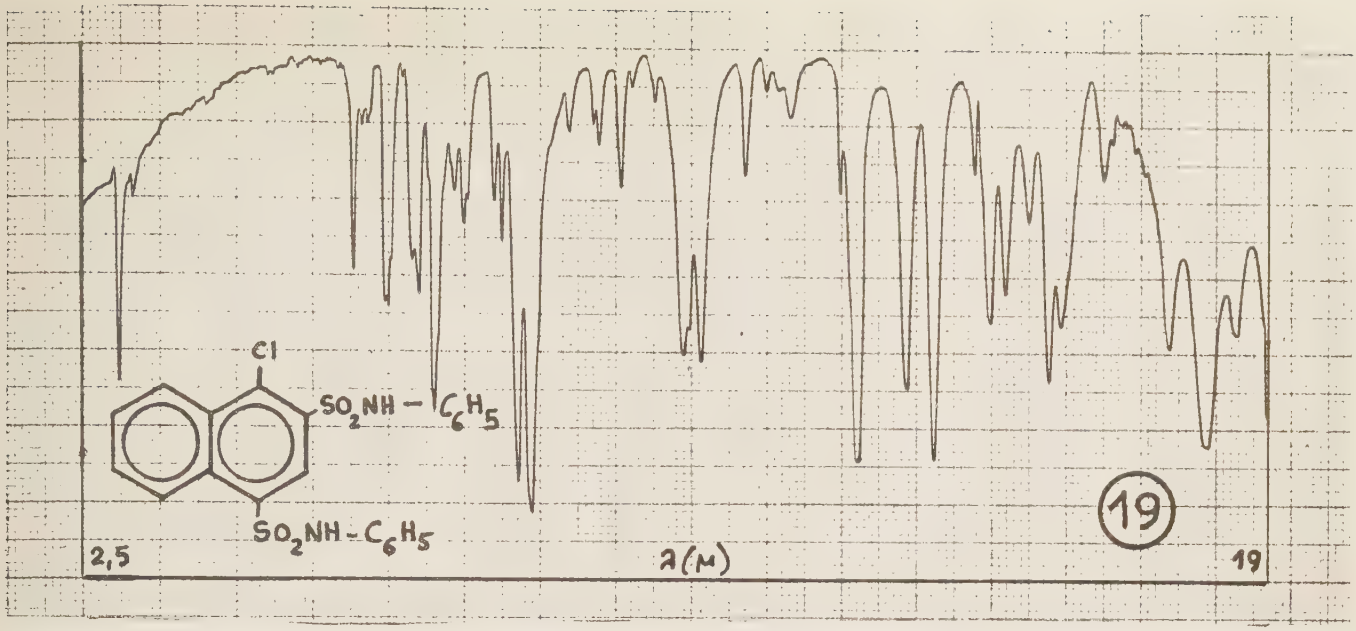

SO2Cl Br
ClO2S
14
2,5
λ (μ)
19

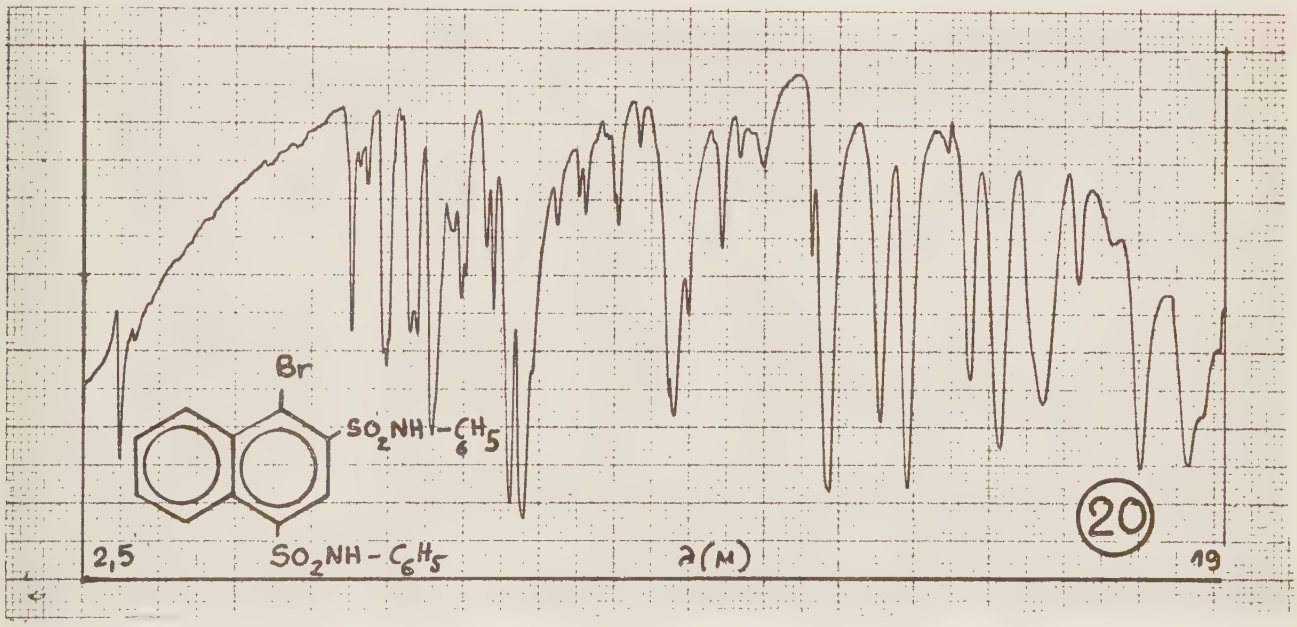

Br
SO2Cl
SO2Cl
15
2,5
λ (μ)
19

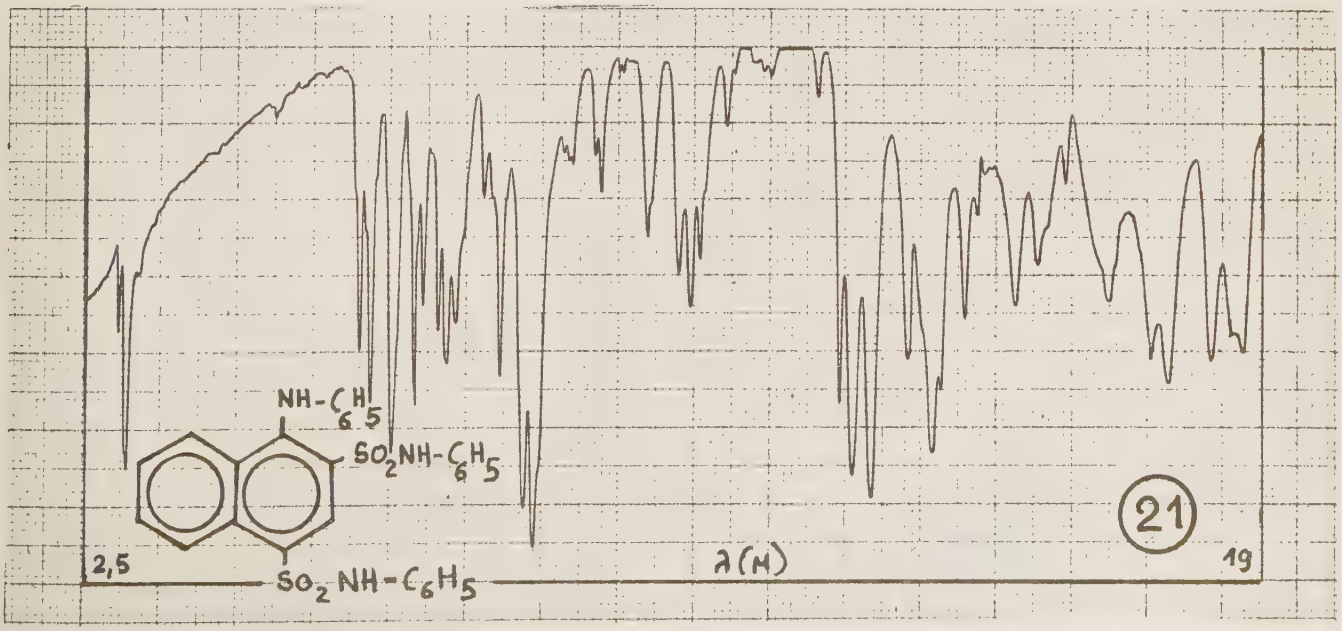

SO2Cl
I
SO2Cl
16
2,5
λ (M)
19

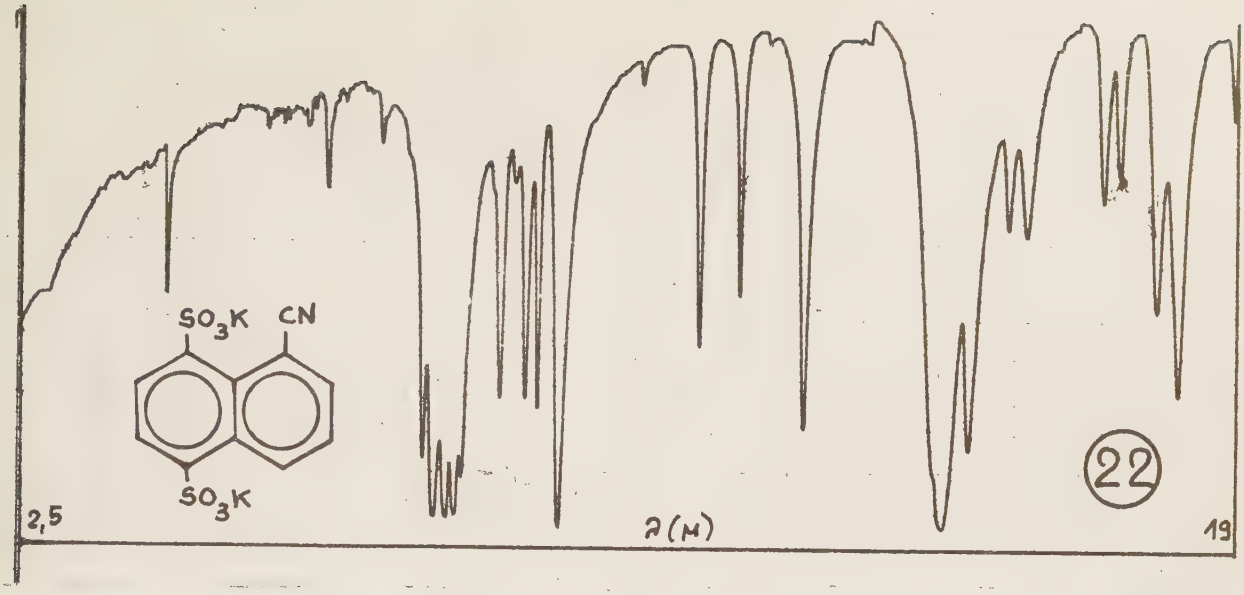

SO2Cl
I
ClO2S
17
2,5
λ (M)
19

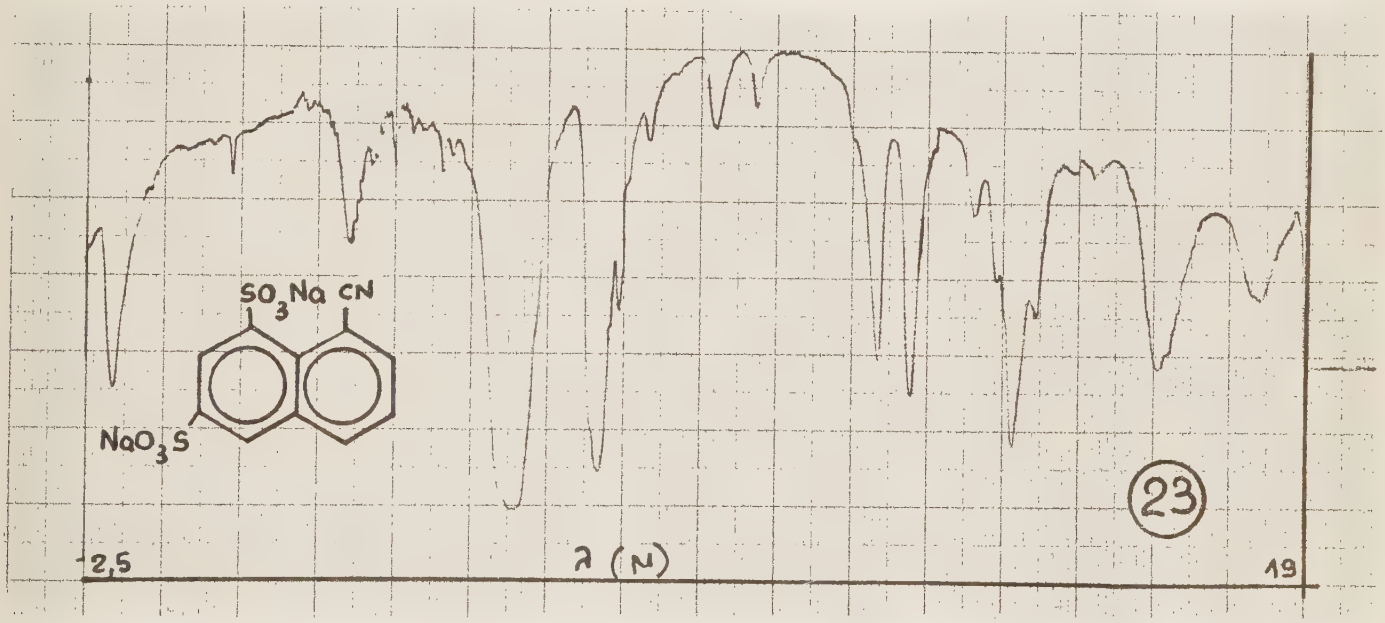

I
SO2Cl
SO2Cl
18
2,5
λ (M)
19

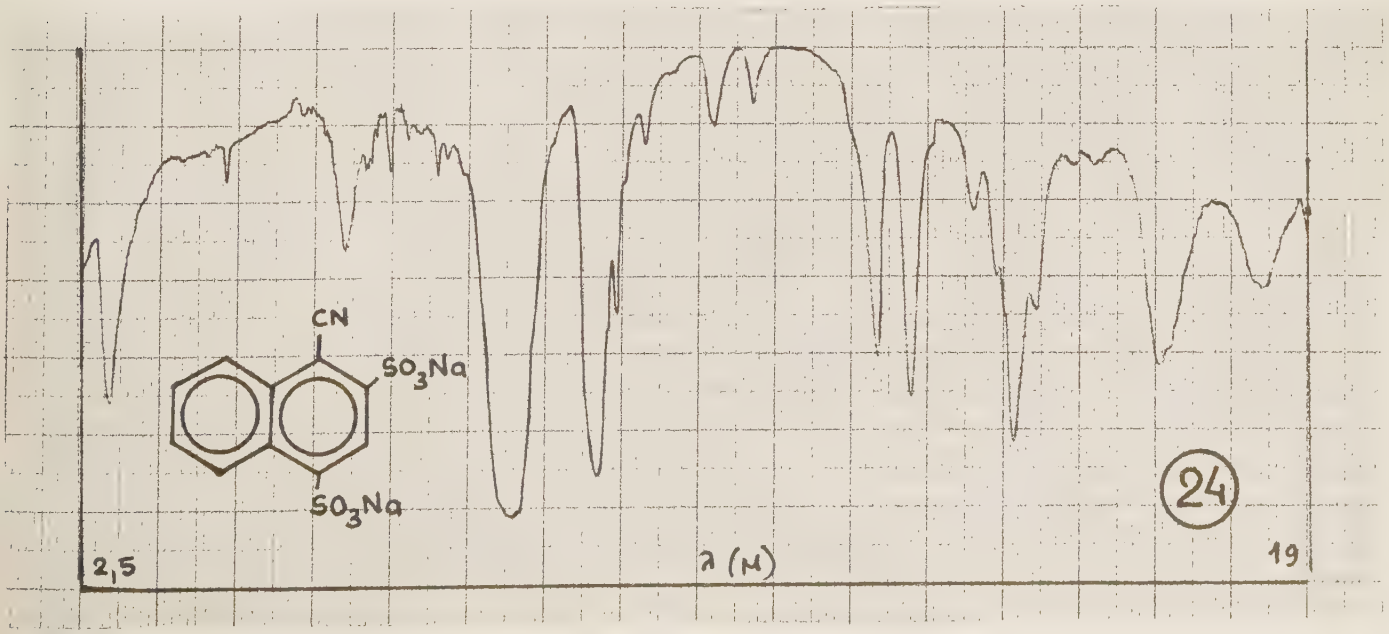

Cl
SO2NH – C6H5
SO2NH-C6H5
19
2,5
λ(M)
19

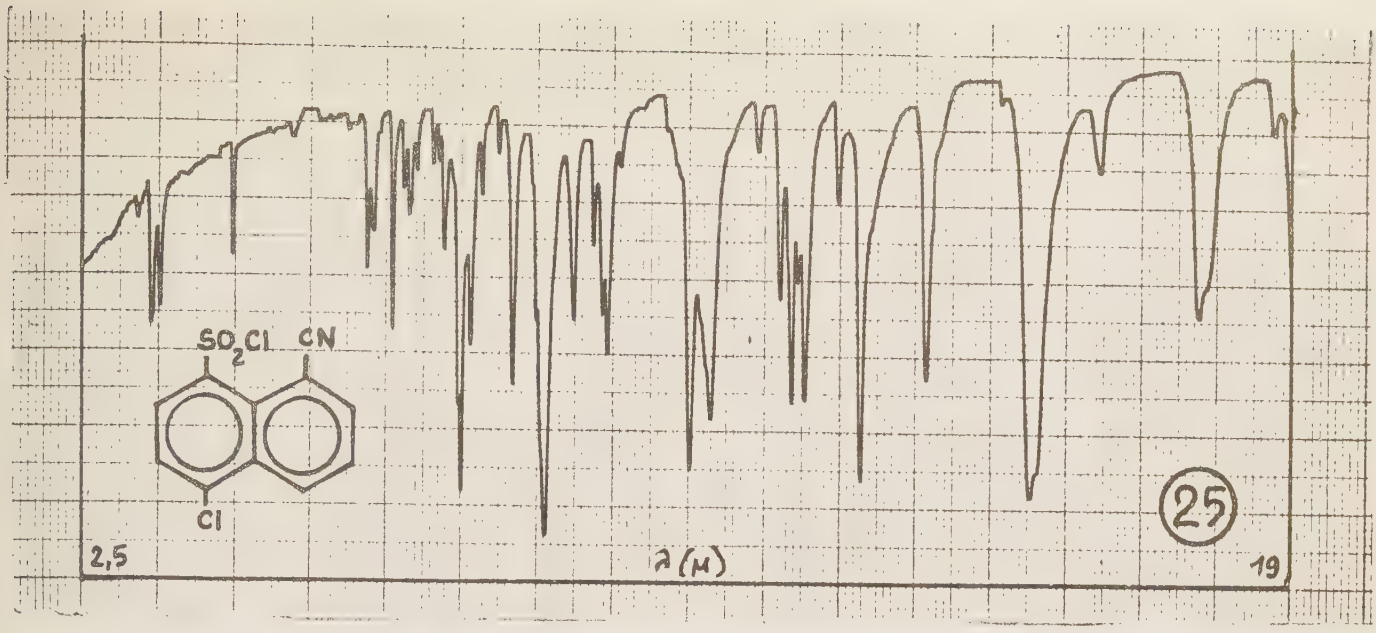

Br
SO2NH-C6H5
SO2NH-C6H5
20
2,5
λ(M)
19

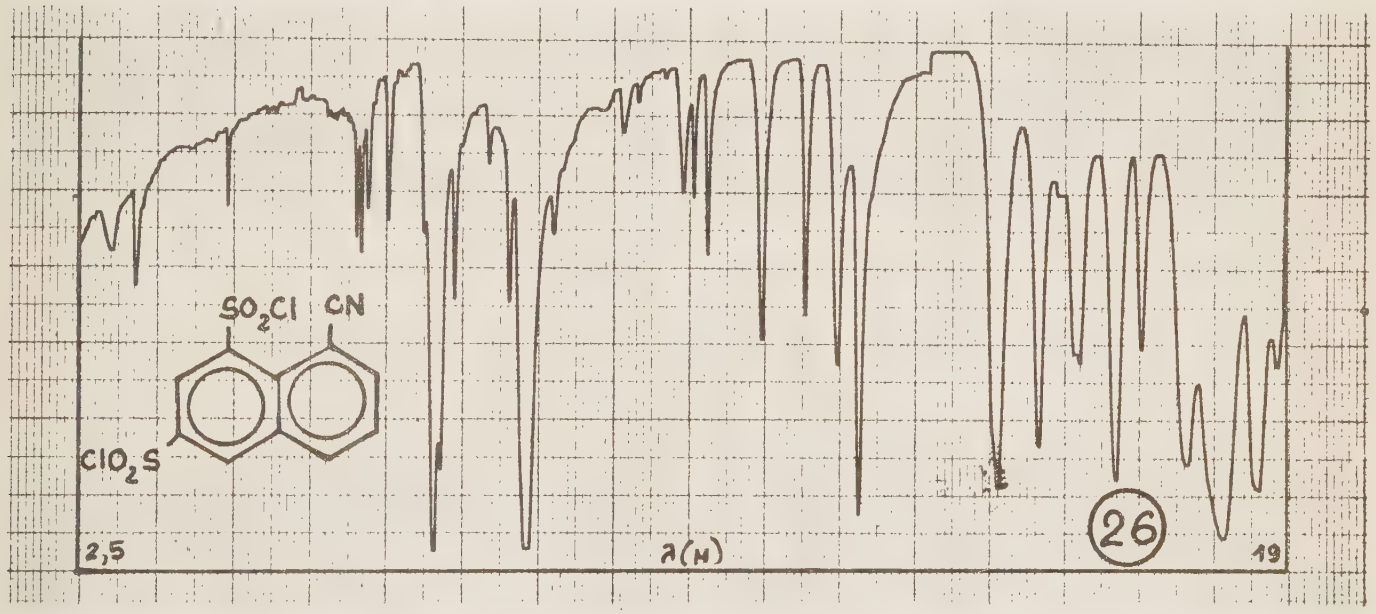

NH-C6H5
SO2NH-C6H5
21
2,5
SO2 NH-C6H5
λ(M)
19

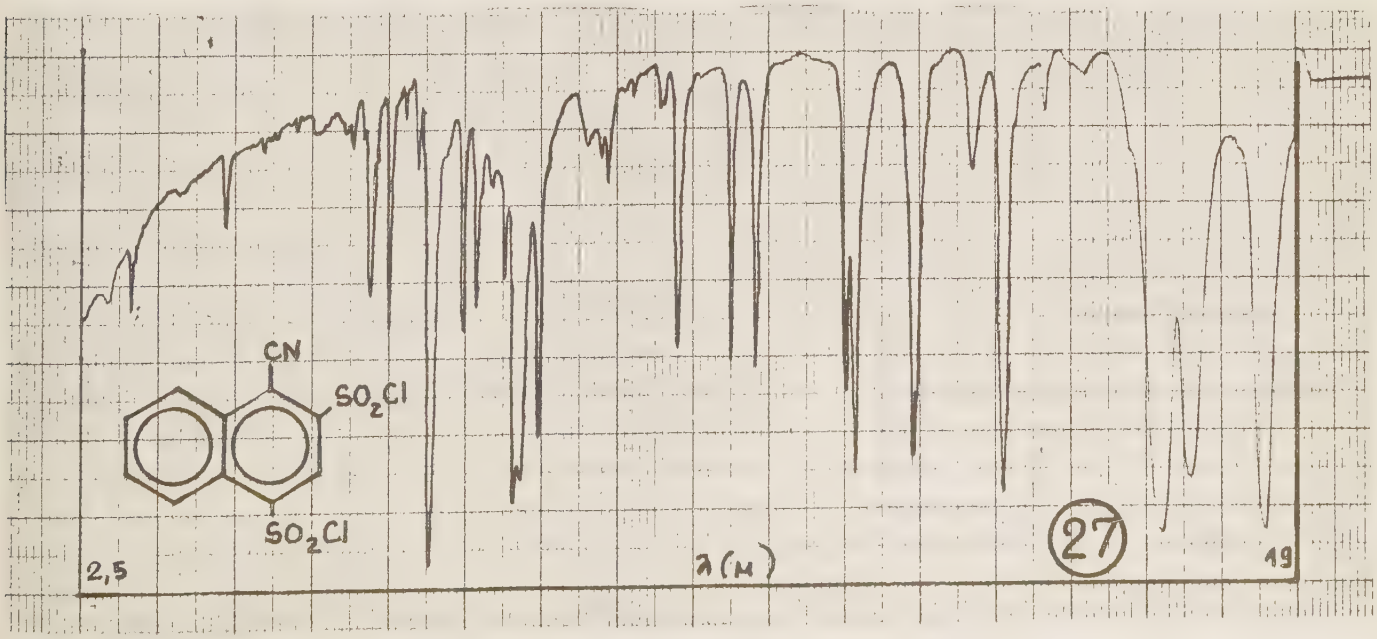

SO3K CN
SO3K
2,5
λ (M)
19
22

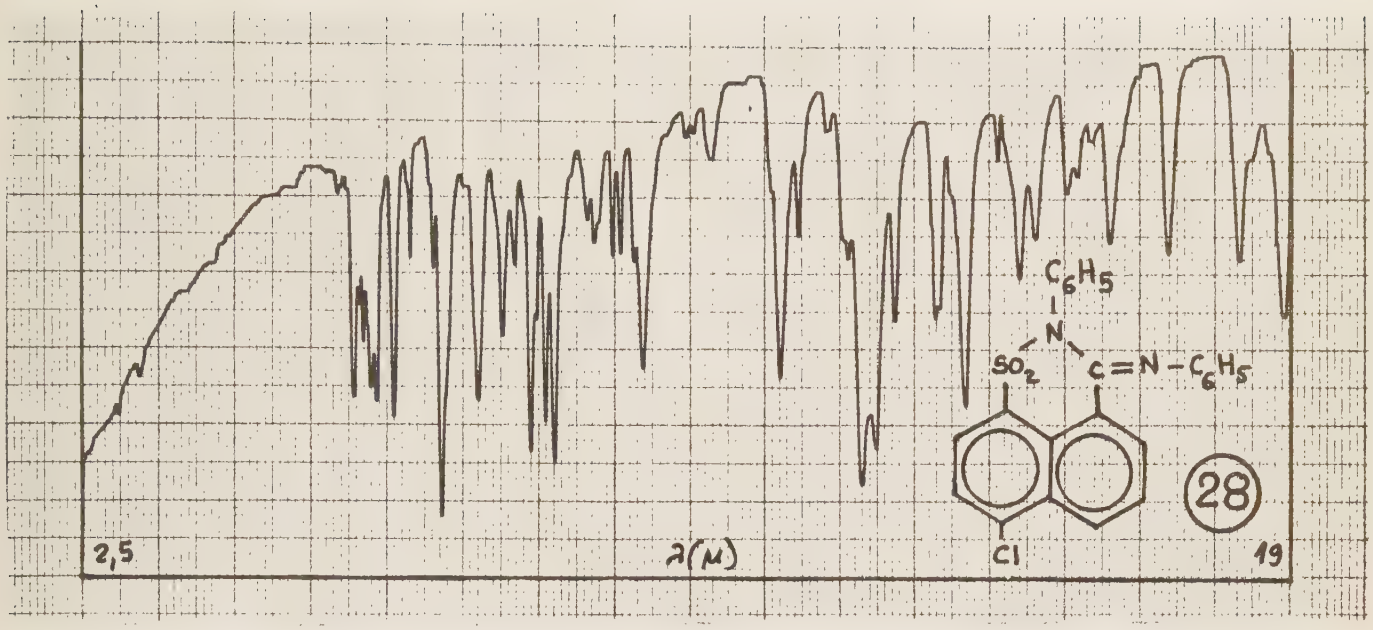

SO3Na CN
NaO3S
2,5
λ (M)
19
23

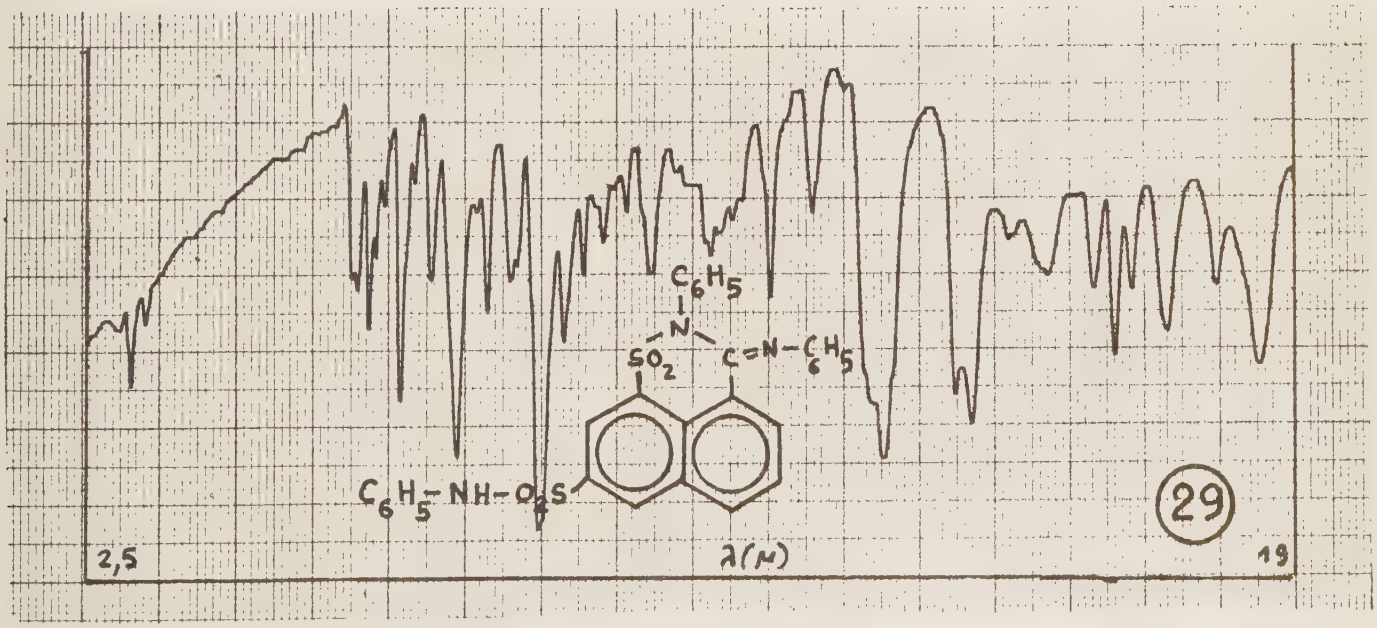

CN
SO3Na
SO3Na
2,5
λ (M)
19
24

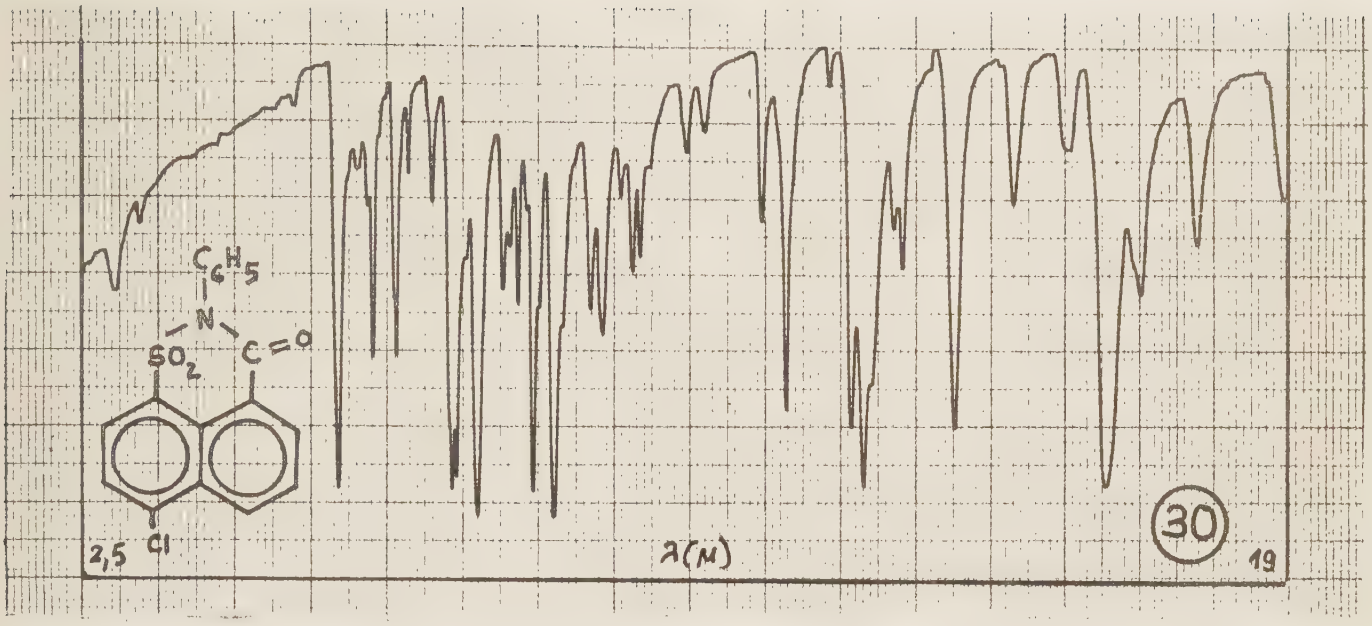

SO2Cl CN
Cl
2,5
λ(M)
19
25

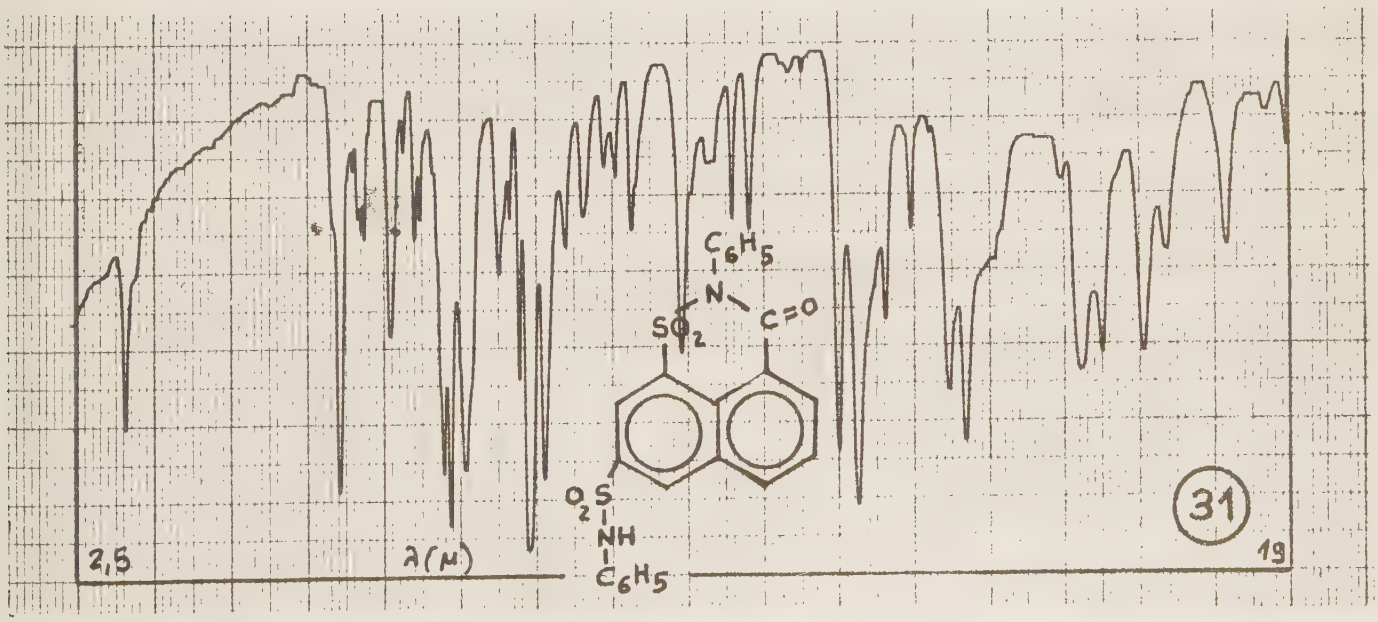

SO2Cl CN
ClO2S
2,5
λ(M)
19
26

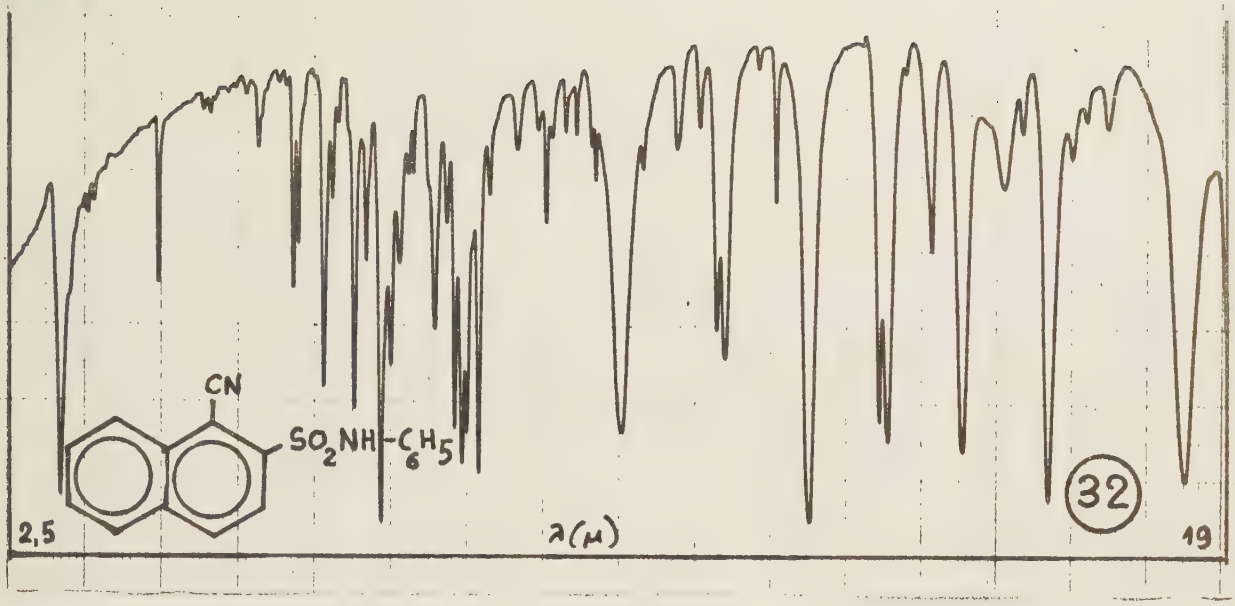

CN
SO2Cl
SO2Cl
2,5
λ(M)
19
27

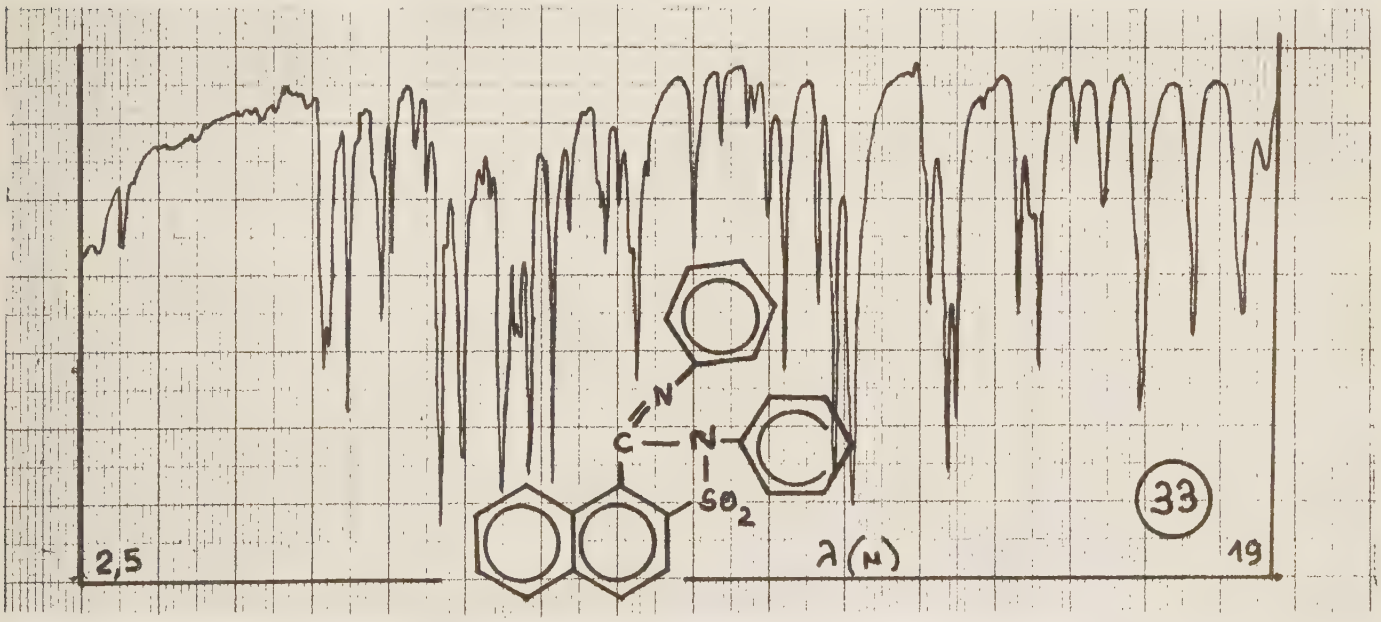

2,5
λ(μ)
19
28
Cl

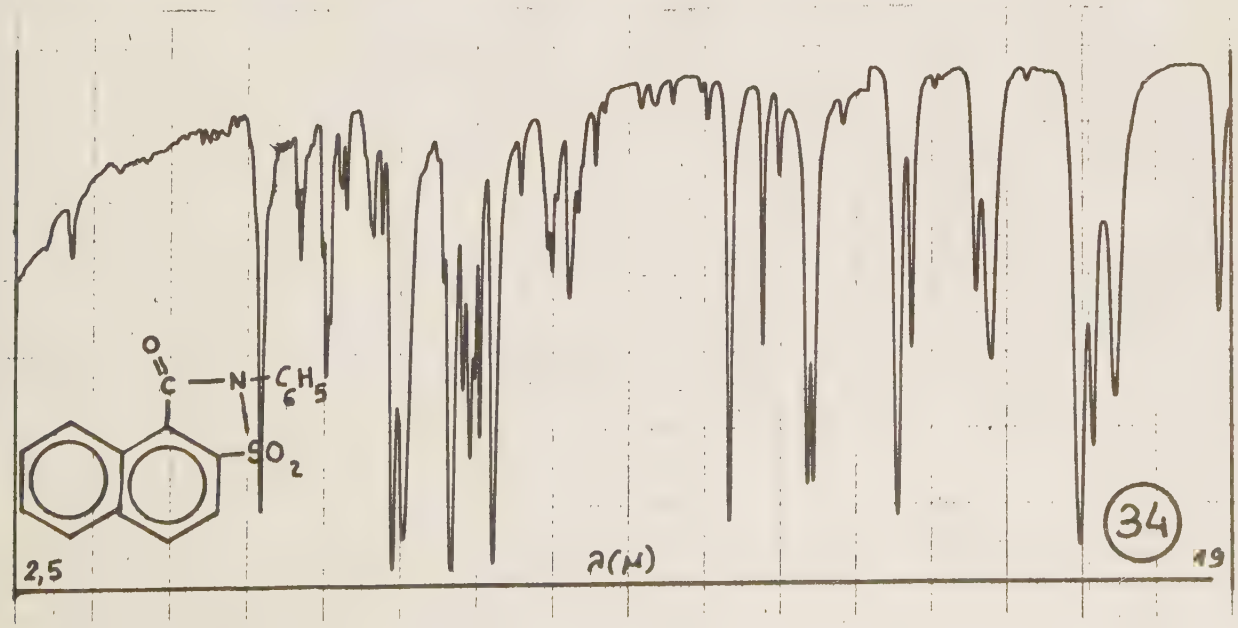

2,5
λ(μ)
19
29

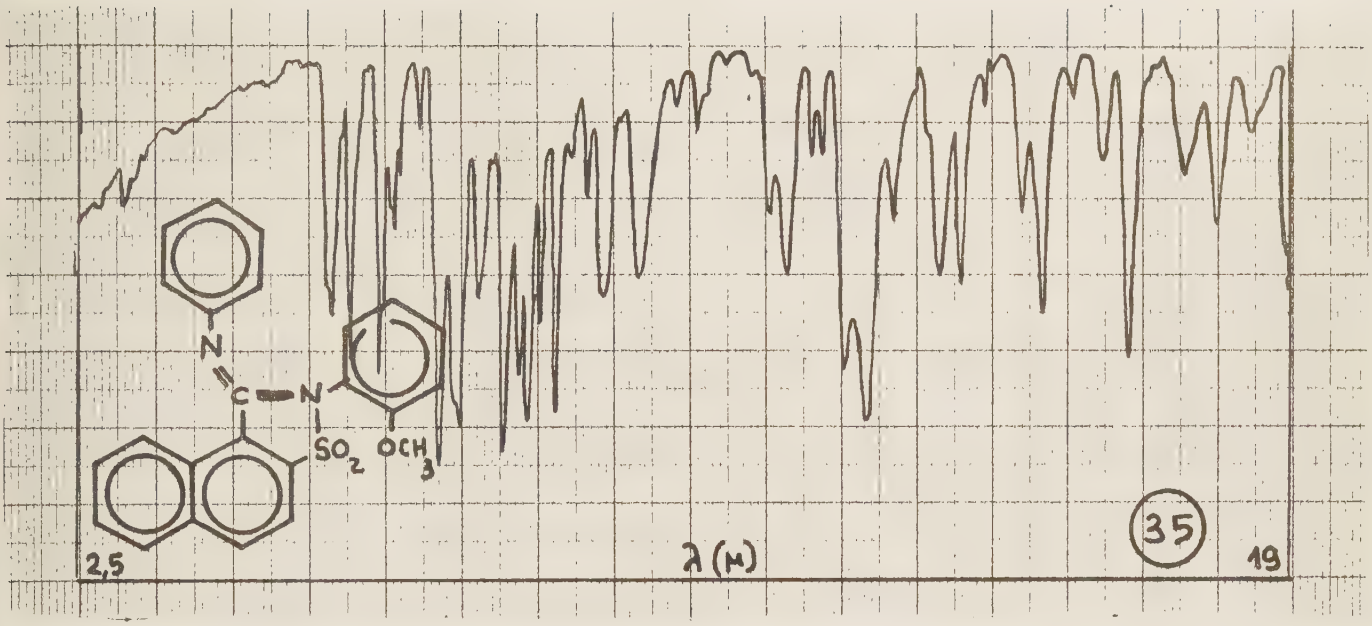

2,5
λ(μ)
30
19

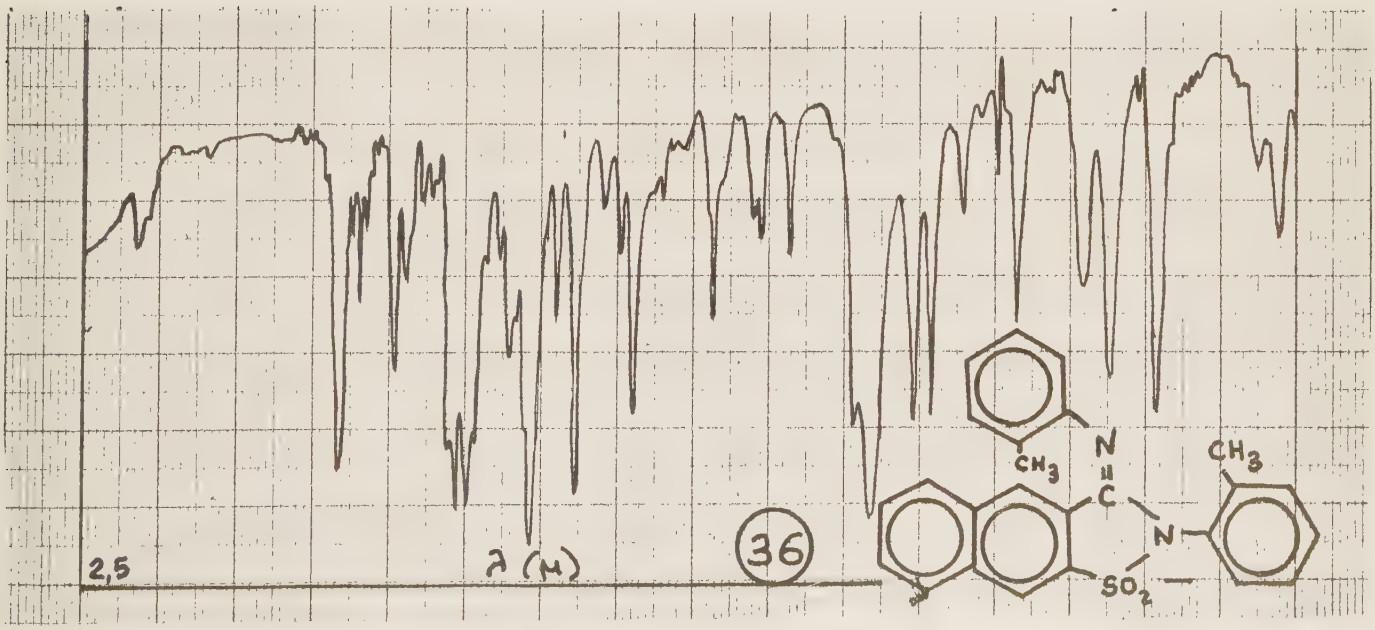

2,5
λ(μ)
31
19

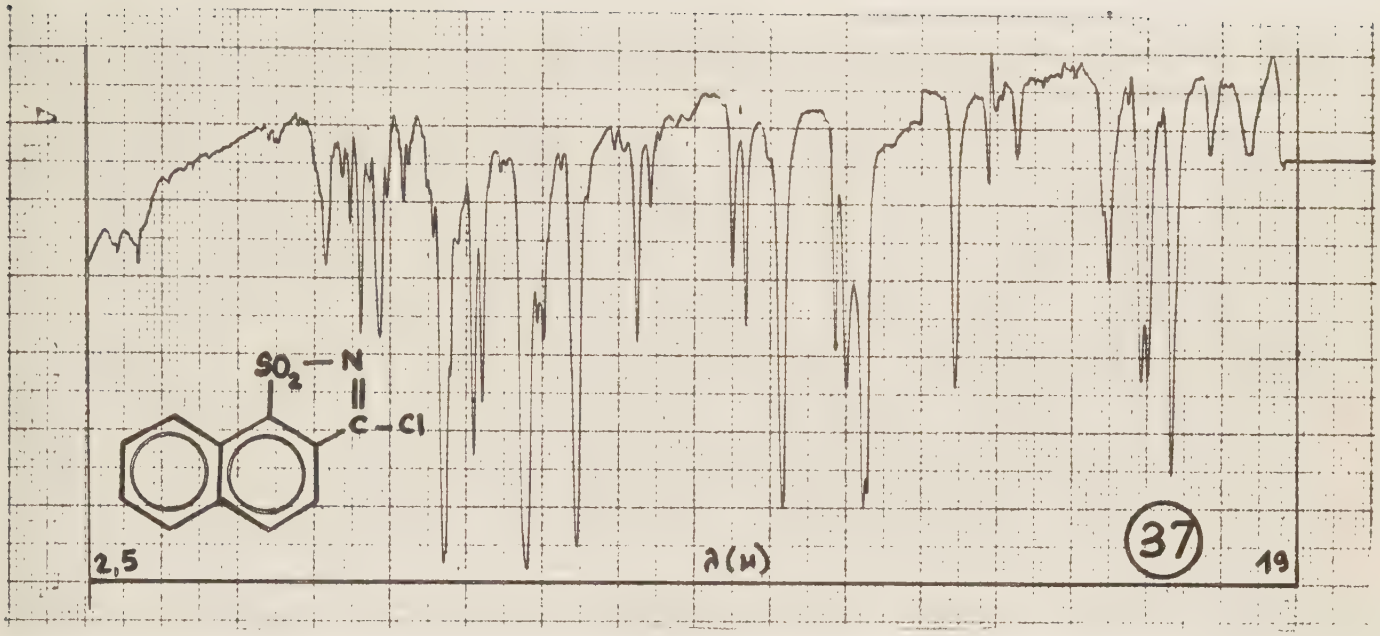

CN
SO2NH-C6H5
2,5
λ(μ)
19
32

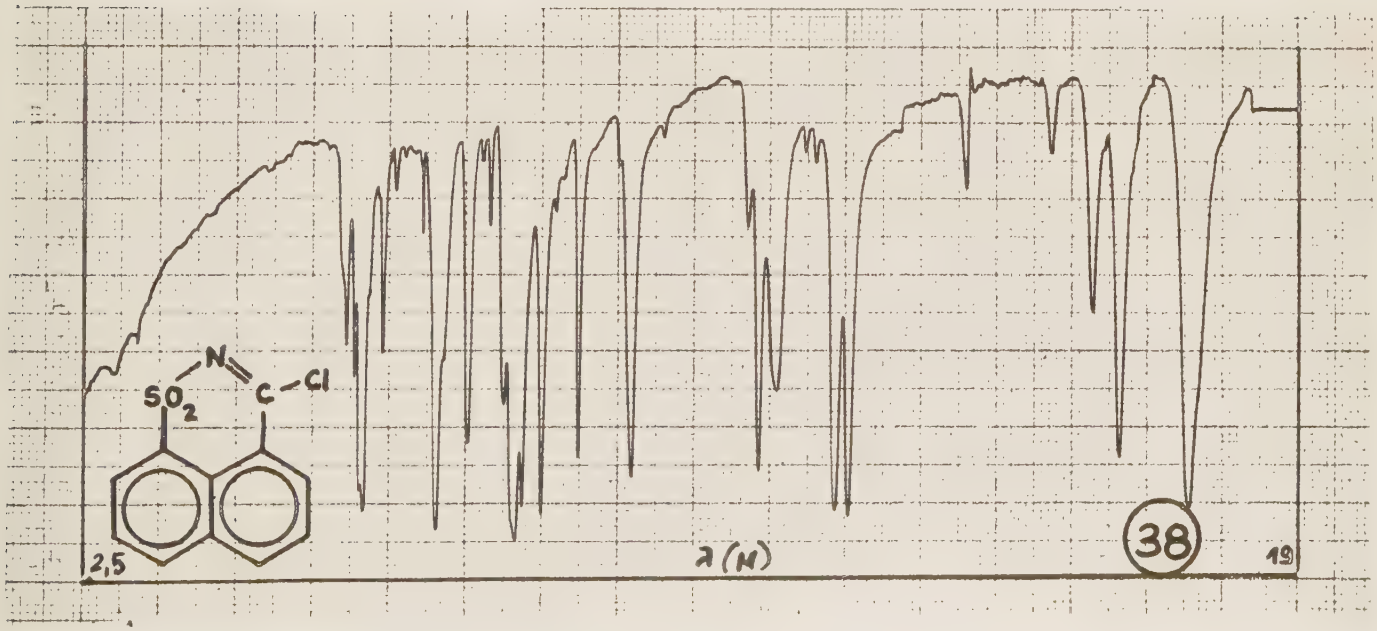

N
C
N
SO2
2,5
λ(μ)
19
33

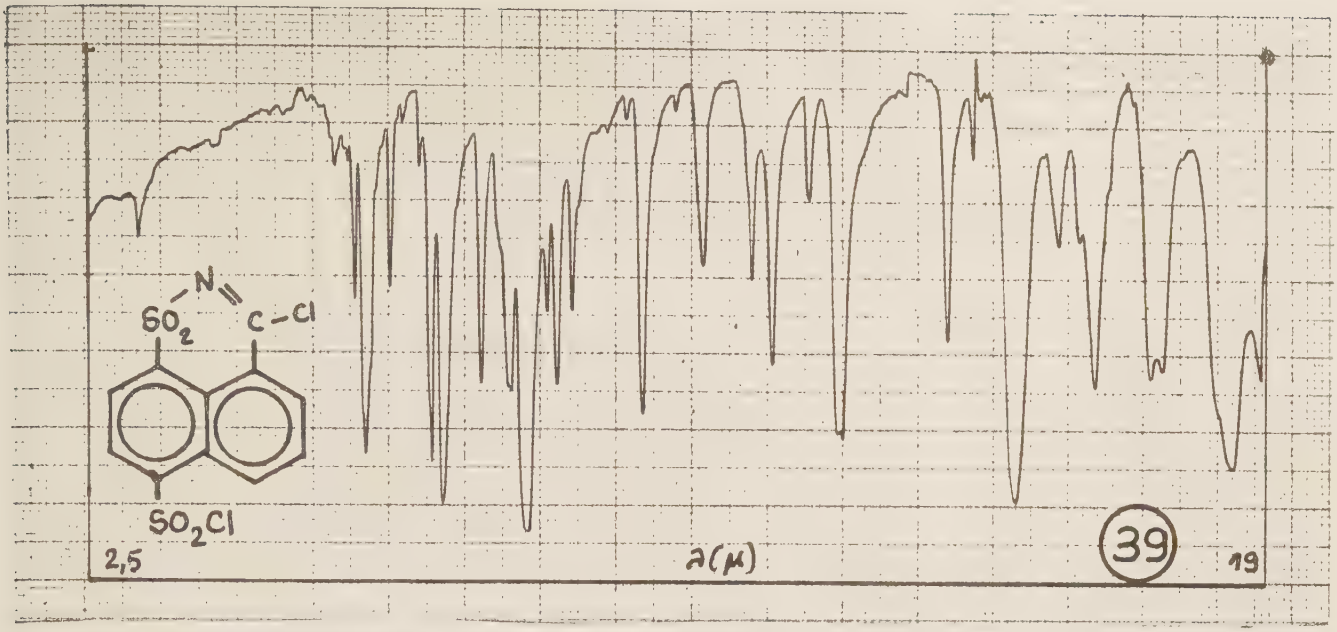

O
C
N-C6H5
SO2
2,5
λ(μ)
19
34

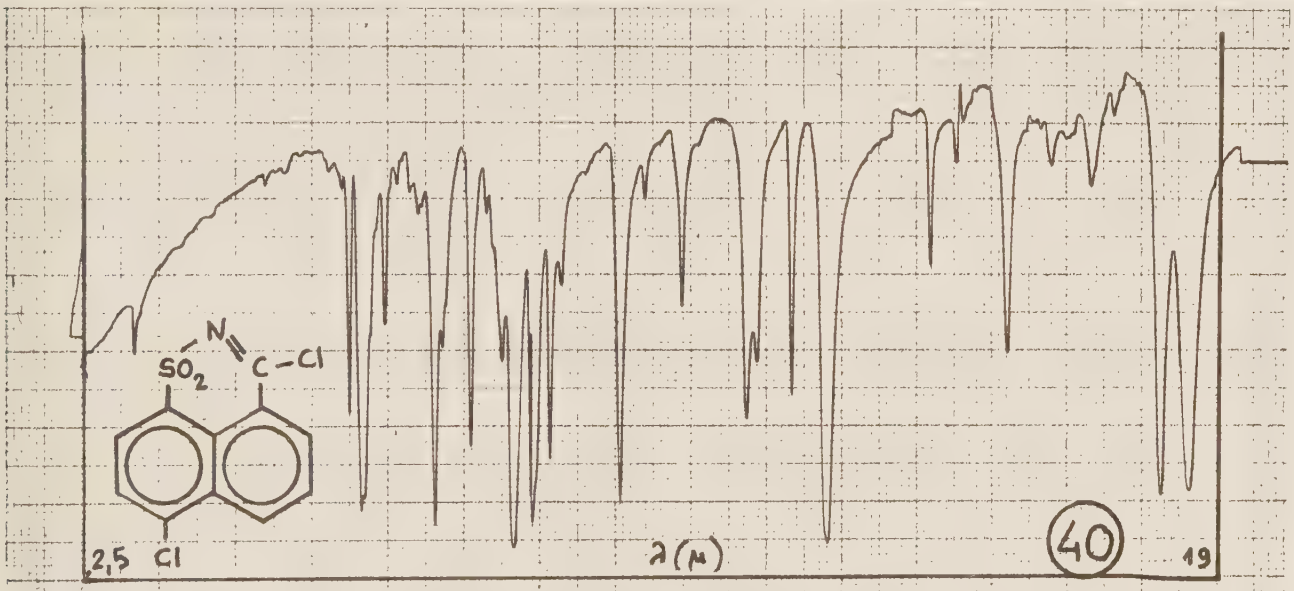

2,5
λ (M)
35
19

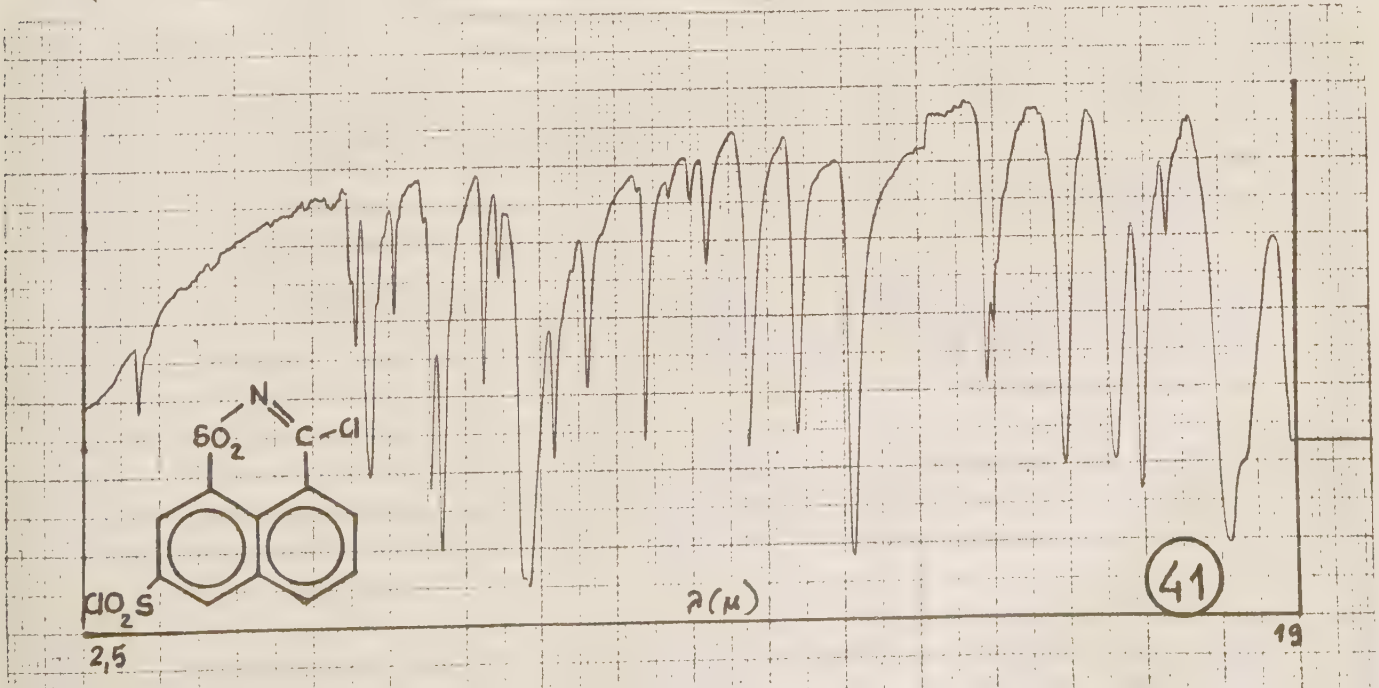

2,5
λ (M)
36


SO2 — N
C — Cl
2,5
λ (μ)
37
19


N
SO2
C — Cl
2,5
λ (μ)
38
19


N
SO2
C-Cl
SO2Cl
2,5
λ(μ)
39
19


N
SO2
C-Cl
2,5
Cl
λ(μ)
40
19


N
SO2
C-Cl
ClO2S
2,5
λ(μ)
41
19

BIBLIOGRAPHIE

1 - Gattermann , Ber. 32 1156

2 - Chem. Abst. 69 58993$_s$; 70 19831$_p$

3 - Dressel , Kothe , Ber. 27 , 1197

4 - P. Petitcolas et M. Dubern , Diplôme Fin d'Etudes , I.N.S.C.I.R. (1965)

5 - P. Petitcolas et J.P. Senet , Thèse Docteur Ingénieur, Faculté des Sciences, Rouen (1970)

6 - J.A. Jesurun, Ber. 26 2286 - 2298

7 - Dhainaut, Mayer, Mentré et Payan , Diplôme Fin d'Etudes I.N.S.C.I.R. (1965)

8 - P. Petitcolas et P.Y. Risler, Travail Fin d'Etudes I.N.S.C.I.R. (1965)

9 - P. Petitcolas et B. Nortier , Thèse Ingénieur C.N.A.M. (1968)

10 - P. Petitcolas et R. Burel , Thèse Ingénieur C.N.A.M. (1966)

11 - P. Petitcolas et R. Burel , Bull. Soc. Chim. 1967 , p. 639

12 - P. Petitcolas, J. Develotte, J. Hariel, M. Chaunac, P. Tariot, J.P. Maulmond, Bull. Soc. Chim. 1965 , p. 2164

13 - P. Petitcolas et P. Tariot , Thèse Docteur Ingénieur, Faculté des Sciences, Rouen (1968)

14 - P. Petitcolas et S. Solar , Thèse Ingénieur C.N.A.M. (1968)